

**Über Pyrazolanaloga von
Di- und Triphenylmethanfarbstoffen**

Walter Schwarz

1967



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hüttel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.61

Meinen lieben Eltern,
meiner lieben Frau

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Februar 1959 bis Mai 1960 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel

möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge, sein allzeit entgegengebrachtes Verständnis und die mir jederzeit gewährte freundliche Unterstützung recht herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

bin ich für wertvolle Hinweise und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, zu Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555620_0044

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Theoretischer Teil

Einleitung	1
V Versuchsergebnisse	7
I. 1) Pyrazolanaloga des Diphenylcarbinols	9
2) Pyrazolanaloga des Triphenylcarbinols	10
II. Dimethylaminophenyl-pyrazolyl-carbinole	13
III. Bis-(dimethylaminophenyl)-pyrazolyl-carbinole	14
IV. Bis-(monomethylaminophenyl)-phenyl- und -pyrazolyl- carbinole	21
Zusammenfassung	23

B. Experimenteller Teil

I. Darstellung der Ausgangsstoffe	25
II. Pyrazolanaloga des Diphenylcarbinols	29
1. Versuch zur Darstellung von Bis-(pyrazolyl-(4))-carbinol .	30
2. Versuche zur Darstellung von Bis-(pyrazolyl-(5))-carbinol .	30
3. Bis-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol	32
4. Bis-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol	34
III. Dimethylaminophenyl-pyrazolyl-carbinole	37
1. (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))- carbinol	37
2. (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(5'))- carbinol	42
IV. Pyrazolanaloga des Triphenylcarbinols	46
1. Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol	46
2. Tris-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol	49
V. Bis-(dimethylaminophenyl)-pyrazolyl-carbinole	51
1. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))- carbinol	51
2. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(pyrazolyl-(4'))-carbinol ..	53

VI. Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol und Versuche zur Synthese seiner Pyrazolanalogen	56
1. Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol	56
2. Umsetzungen von Bis-(4-methylamino)-benzophenon mit Pyrazolyl-lithium-Verbindungen	58
C. <u>Literaturverzeichnis</u>	60

A. Theoretischer Teil

Einleitung

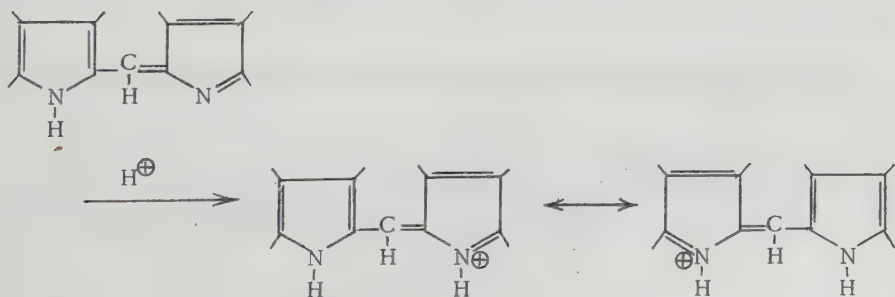
Mit der Darstellung von heterocyclischen Analogon von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen hat man sich schon seit längerem befasst.

Bereits H. Fischer konnte die Dipyrrylmethene synthetisch darstellen. Pyrrolaldehyde bilden nach H. Fischer und W. Zerweck (1, 2, s. auch 3, 4, 5) bei der Behandlung mit starken Mineralsäuren Dipyrrylmethene. H. Fischer und K. Gangl (6) berichteten über die Darstellung der 2.2'.2"-Tripyrlylmethene, die durch Oxydation der entsprechenden Methane mittels Bleidioxid/Eisessig gelang.

Auch Dipyrlylmethane lassen sich zu Methenverbindungen oxydieren. So haben A.H. Corwin und K.J. Brunings (7) das 2.2'-(3.3'.5.5'-tetramethyl-4.4'-dicarbothoxy)-dipyrlylmethen und A.J. Castro und Mitarbeiter (8) das 2.2'.2"-(3.3'.3".5.5'.5"-hexamethyl-4.4'.4"-tricarbothoxy)-tripyrlylmethen durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die entsprechenden Methane erhalten.

Nachdem F. Wrede und A. Rothaas (9) für den roten Bakterienfarbstoff Prodigiosin die Konstitution eines Tripyrlylmethens als wahrscheinlich angaben, wurde das Interesse an dieser Farbstoffklasse verstärkt. In jüngster Zeit befassten sich A. Treibs und K. Hintermeier (10) eingehend mit der Darstellung der Tripyrlylmethene durch Kondensation eines Dipyrlylketons mit einem in α -Stellung unsubstituierten Pyrrol.

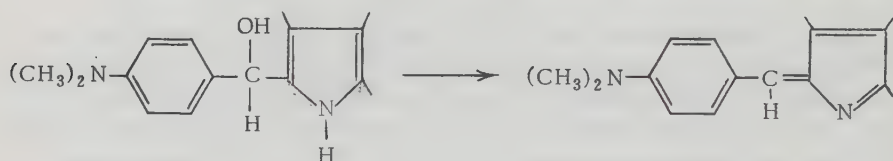
Die Pyrrmethene sind meist gelb gefärbt, die Farbe hängt etwas von der Substitution ab. Mit Säuren bilden sie Farbsalze, die regelmässig tiefer (orange-rot) gefärbt sind als die Methenverbindungen, und in denen Mesomerie angenommen werden muss (11):



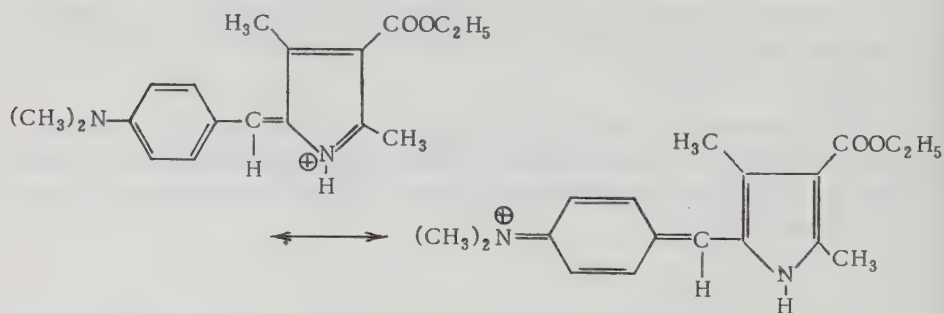
Entsprechendes gilt auch für die Tripyrlylmethene.

Farbstoffe, an deren Aufbau sowohl Pyrrol- als auch Phenylkerne beteiligt sind, hat P. Ehrlich (12) erstmals gefunden (s. auch 13). Die genaue Konstitution blieb jedoch noch ungeklärt.

A. Treibs und E. Hermann (14) bemühten sich erneut um die Darstellung der Ehrlich-Farbstoffe, die inzwischen als Pyrrol-4-dimethylaminophenylmethene erkannt worden waren (15, 16), und studierten das Reaktionsgeschehen der Ehrlich-Reaktion. Die bei der im Sauren erfolgenden Kondensation von Pyrrolen mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd erwarteten Carbinole konnten bis jetzt nicht gefasst werden, da sie in saurer Lösung nicht existenzfähig sind, sondern unter Abspaltung von Wasser in die Methenfarbstoffe übergehen:

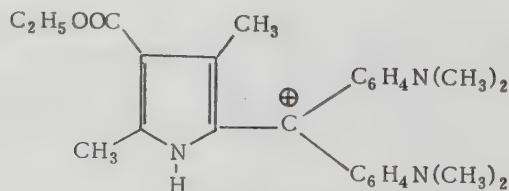


Auch hier erfolgt durch Salzbildung mit Säuren Farbvertiefung, z.B. von orange nach rotviolett; so liegt das Absorptionsmaximum des Kations



bei 552 mμ.

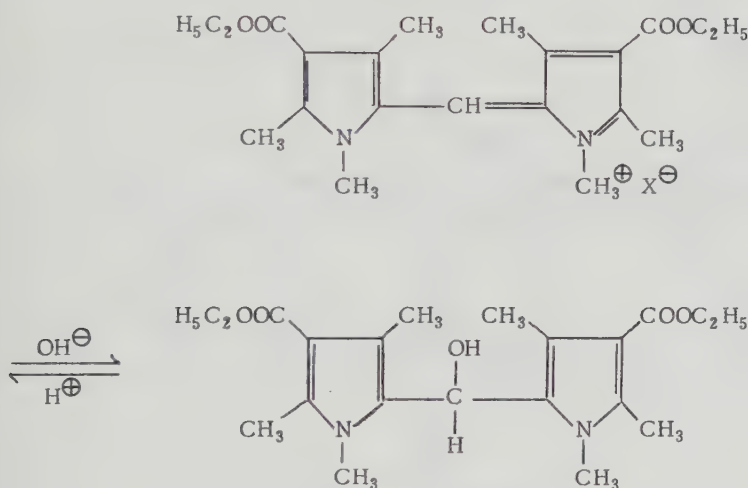
Auch Pyrrol-bis-(dimethylaminophenyl)-methyl-farbstoffe sind bekannt (14), z.B. ist das Kation



blau und besitzt 2 Absorptionsmaxima bei 594 und 515 m μ .

K.J.Brunings und A.H.Corwin (17) befassten sich mit der Darstellung eines Di-N-methyldipyrrylmethensalzes; sie machten das 1.3.5.1'.3'.5'-Hexamethyl-4.4'-dicarbäthoxydipyrrylmethenchlorid bzw. -perchlorat nach 3 verschiedenen Methoden zugänglich: (Schema s.S.4).

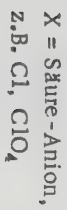
Die Autoren fanden, dass das dem Di-N-methyldipyrrylmethensalz entsprechende Carbinol im Gegensatz zu dem am Stickstoff unsubstituierten in saurer Lösung bei einem p_H von 3.5-4.0 noch stabil ist und isoliert werden kann. Erst im stark sauren Gebiet (p_H 1.5-2.0) liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Farbsalzes:

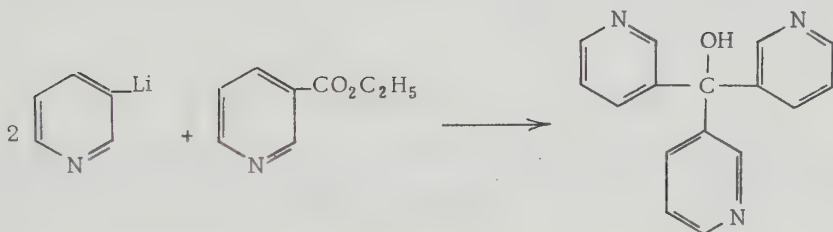
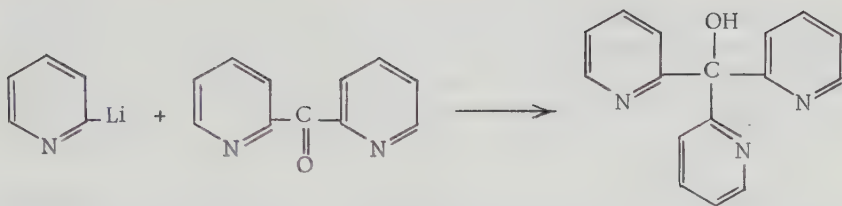


Die unsubstituierten Di- und Tripyrrylmethene, die Grundkörper der Verbindungsklasse, sind bisher unbekannt; wegen der Neigung des Pyrrols zur Verharzung dürften sie nach den bekannten Methoden sehr schwer zugänglich sein (14).

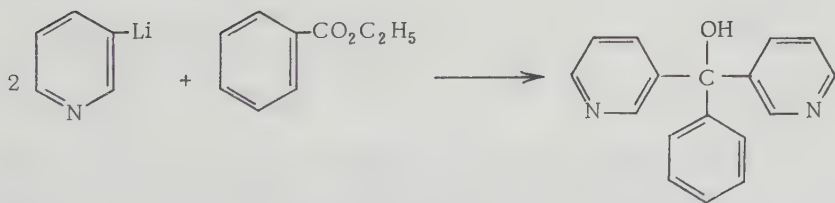
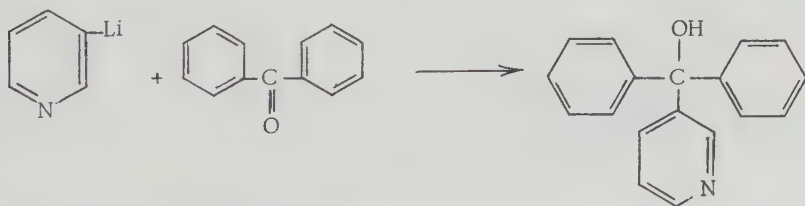
In jüngster Zeit wurden auch andere heterocyclisch substituierte Carbinole hergestellt und untersucht.

So erhielten J.P.Wibaut und Mitarbeiter (18) 7 von 10 theoretisch möglichen Tris-pyridyl-carbinolen durch Umsetzung eines bestimmten Di-pyridyl-ketons oder Pyridincarbonsäureesters mit α -, β - oder γ -Pyridyllithium z.B.:





In der gleichen Arbeit wird auch die Darstellung isomerer Diphenyl-pyridyl- und Dipyridyl-phenyl-carbinole durch analoge Reaktionen beschrieben, z.B.



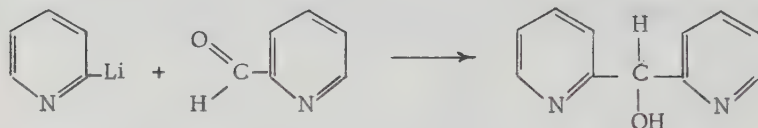
Im Gegensatz zu den Tripyrryl-carbinolen leiten sich von den Tris-pyridyl- sowie den Dipyridyl-phenyl-carbinolen (ausgenommen das β -Isomere der letzteren) im Sauren keine Farbsalze ab (19). Sie sind säure- und alkalilöslich. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure sind farblos. Das Absorptionsmaximum der UV-Spektren - gemessen in Wasser - liegt bei den bekannten Isomeren mit Ausnahme des Bis-(β -pyridyl)-(γ -pyridyl)- und des Phenyl-di(γ -pyridyl)-

carbinols im kurzwelligen Gebiet zwischen 259.5 und 261.5 μ . Infolge des elektronenanziehenden Effekts des Pyridinstickstoffs wird der positive Charakter des zentralen Kohlenstoffs verstärkt, weshalb die Hydroxylgruppe weniger leicht abgespalten wird als der Hydroxylwasserstoff (19). Nach J.P. Wibaut sind die Trispyridyl-carbinole etwa mit den Tris-(p-nitrophenyl)carbinolen vergleichbar. In beiden Fällen tritt eine Elektronenverarmung des zentralen Kohlenstoffatoms ein.

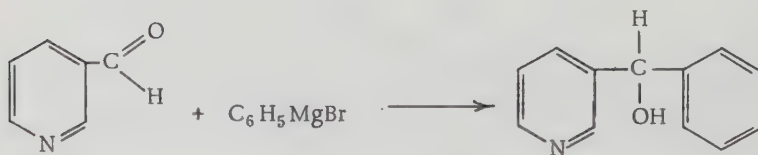
Die Lösungen der 3 isomeren Diphenyl-pyridyl-carbinole sowie des Bis-(β -pyridyl)-phenyl-carbinols in konz. Schwefelsäure sind dagegen orange- bis dunkelrot. Dies steht im Einklang mit der Zunahme des elektronenanziehenden Effekts in der Reihe:



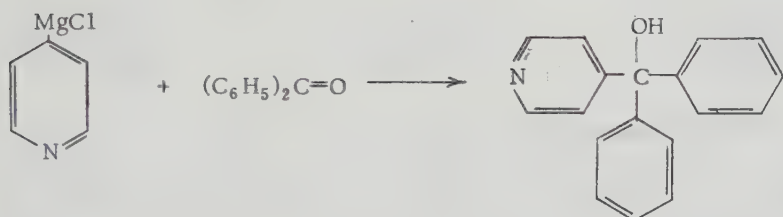
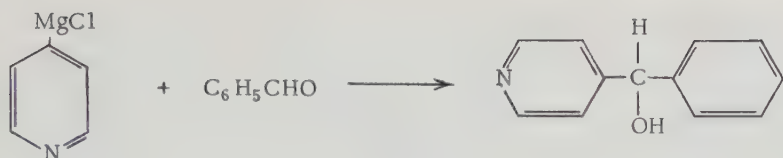
Das bisher unbekannte 2-Pyridyl-Analoge des Diphenyl-carbinols wurde von H.C. Beyermann und J. S. Bontekoe (20) durch Umsetzung von α -Pyridyllithium und 2-Formylpyridin erstmals dargestellt und als äusserst luftempfindlich beschrieben.



J.P. Wibaut und Mitarbeiter (21) machten das Phenyl-(3-pyridyl)-carbinol auf folgende Weise zugänglich:



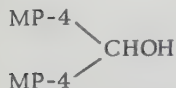
Das Phenyl-(4-pyridyl)- sowie das Diphenyl-(4-pyridyl)-carbinol wurden bereits von A.E. Tschitschibabin (22, 23) dargestellt. J.P. Wibaut und L.G. Heeringa (24) konnten jedoch mittels einer Metallierungsreaktion bessere Ausbeuten erhalten:



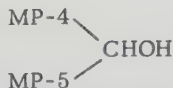
Versuchsergebnisse

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war nun zunächst, im Di- und Triphenylcarbinol die Phenylkerne zunehmend durch Pyrazolringe zu ersetzen. Die vor kurzem von R. Hüttel und M. Schön (25) hergestellten Pyrazollythiumverbindungen boten die Möglichkeit, den auch von J.P. Wibaut und Mitarbeitern begangenen, übersichtlichen Syntheseweg anzuwenden. Wegen der sauren Natur des am Stickstoff des Pyrazolringes befindlichen Wasserstoffs, schien es von vornherein aussichtsvoller, das N-Methylpyrazol als einzuführenden Heterocyclus zu bevorzugen. Von ihm leiten sich 3 verschiedene Monosubstitutionsderivate ab, von denen aber nur die 4- und 5-Derivate auf lithiumorganischem Weg zugänglich sind (26). Demnach bildeten die folgenden Verbindungen den ersten Teil unseres Syntheseprogramms:

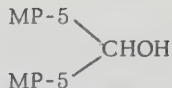
I, 1) Zweikernige Carbinole



(I) Bis-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol

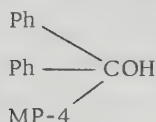


(II) Bis-(1-methylpyrazolyl)-(4 u. 5)-carbinol

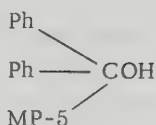


(III) Bis-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol

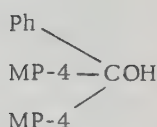
I, 2) Dreikernige Verbindungen



(IV) Diphenyl-
(1-methylpyrazolyl-
(4))-carbinol

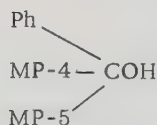


(V) Diphenyl-
(1-methylpyrazolyl-
(5))-carbinol

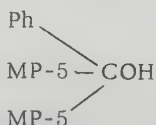


(VI) Bis-(1-methyl-
pyrazolyl-(4))-
phenyl-carbinol

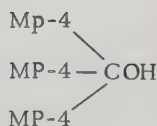
(MP = 1-Methylpyrazol, Ph = Phenyl)



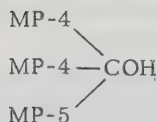
(VII) Bis-(1-methyl-
pyrazolyl)-(4 u. 5)-
phenyl-carbinol



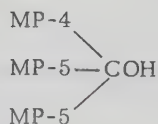
(VIII) Bis-(1-methyl-
pyrazolyl-(5))-
phenyl-carbinol



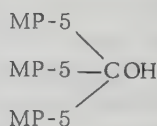
(IX) Tris-
(1-methylpyrazolyl-
(4))-carbinol



(X) Bis-(1-methyl-
pyrazolyl-(4))-
(1'-methylpyrazolyl-
(5'))-carbinol



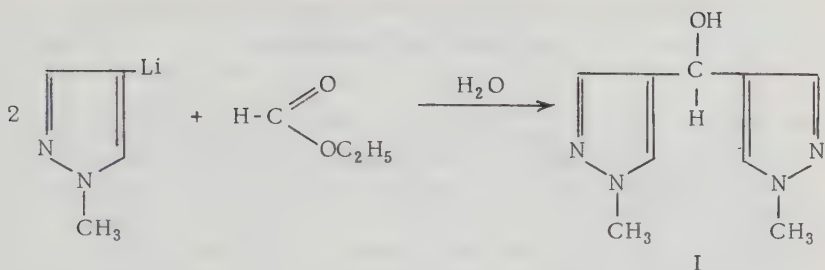
(XI) Bis-(1-methyl-
pyrazolyl-(5))-
(1'-methylpyrazolyl-
(4'))-carbinol



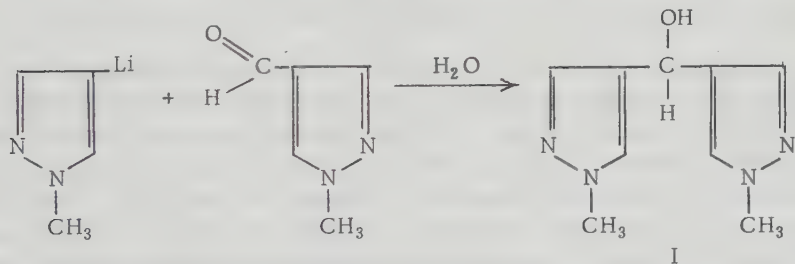
(XII) Tris-
(1-methylpyrazolyl-
(5))-carbinol

I.

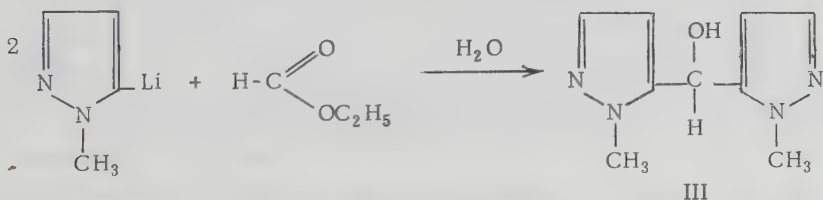
I wurde erhalten, als man 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4), das aus 1-Methyl-4-brompyrazol und n-Butyllithium zugänglich ist (26), auf Ameisensäureäthylester einwirken liess:



Die Ausbeute betrug nur 18% d. Th.. In geringer Menge (3% d.Th.) wurde ein anderes Di-(N-methylpyrazolyl)-carbinol erhalten, das der Formel II entspricht und seine Entstehung der Tatsache verdankt, dass bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-brompyrazol mit n-Butyllithium in geringer Menge auch 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5) entstehen kann (27). In besserer Ausbeute (35%) erhielten wir I durch Umsetzung von 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) mit 1-Methylpyrazol-aldehyd-(4):



Das 5,5'-Isomere III ist aus 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5) und Ameisensäureäthylester in befriedigender Ausbeute (51%) erhältlich:



Die 3 Verbindungen sind farblos und gehen auch in saurer Lösung nicht in Farbstoffe über. Selbst in konz. Schwefelsäure ist die UV-Absorption nur wenig verändert, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tab. 1 UV-Absorption der Substanzen I-III in Alkohol
und in konz. Schwefelsäure

	Äthanol		konz. Schwefelsäure	
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	log ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	log ϵ
I	222.5	3.95	222.5 (317.5)	3.99 (1.99)
II	266.0	4.27	244.0	4.19
III	217.5	4.09	226.0	4.12

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass eine Bildung von "Pyrazomethenen" u. davon abgeleiteten Farbsalzen, die den Pyromethenen und ihren Salzen entsprechen, nicht eintritt. Die Ursache ist die gleiche, wie sie auch den Unterschied zwischen Pyromethenen und Dipyridyl-carbinolen erklärt. Durch den Eintritt des "Pyridin-Stickstoffs", wodurch das Pyrrol in Pyrazol übergeht, wird der elektronenanziehende Charakter des Fünfringes so stark vermehrt, dass eine Abdissoziation des OH⁻ am Carbinol-Kohlenstoff nicht mehr möglich ist.

Als Anhang zu diesem ersten Abschnitt unserer Versuche sei noch kurz erwähnt, dass wir auch versucht haben, das am Stickstoff nicht methylierte Pyrazol über seine Lithiumverbindung mit Ameisensäureäthylester umzusetzen, also die Dipyrazolyl-carbinole selbst herzustellen. Der erste Weg, die unmittelbare Reaktion von Pyrazolyl-N.3-dilithium mit dem Ester, bot von Anfang an wenig Aussicht auf Erfolg, nachdem M. Schön (26) bei der Carboxylierung nur 9% an Pyrazolcarbonsäure-(3) erhalten hatte. Erfolgversprechender schien der zweite Weg, nämlich die NH-Gruppe des Pyrazols vor der Metallierung durch einen später wieder abspaltbaren Substituenten zu schützen. Die Verwendung von N-Benzylpyrazol, die M. Schön (26) erprobt hatte, erwies sich hier jedoch nicht als erfolgreich. Wir haben dann auch noch die N-Tritylierung nach H. Giesemann und G. Hälschke (28) am Pyrazol und 4-Brompyrazol durchgeführt. Die neu hergestellten Verbindungen, N-Tritylpyrazol und N-Trityl-4-brompyrazol, sind relativ leicht durch mehrstündiges Kochen mit 30 proz. Essigsäure wieder spaltbar, aber ihre Umsetzung mit n-Butyllithium ist nicht gelungen.

Von den 9 denkbaren, dreikernigen Carbinolen haben wir ebenfalls nur eine Auswahl, nämlich die Substanzen IV, V, VIII, IX und XII, in den Kreis unserer Untersuchung einbezogen. Das Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol V hat bereits M. Schön (26) gewonnen. Es wurde nun durch das 4-Isomere IV ergänzt, das auf dem gleichen Wege, nämlich durch Umsetzung von Benzophenon mit 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4), dargestellt werden konnte. Die Ausbeute betrug 74%; daneben wurden noch, ähnlich wie schon auf S. 9, 2% des 5-Isomeren V erhalten.

Das Phenyl-bis-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol VIII und das Tris-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol XII sind ebenfalls schon früher in unserem Arbeitskreis von F. Wunsch (29) synthetisiert worden.

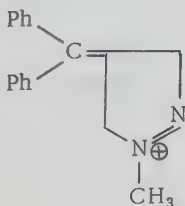
Die Darstellung des Tris-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinols IX erwies sich als recht schwierig. Sie gelang schliesslich durch Umsetzung von 3 Molekeln 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) mit Diäthylcarbonat nach umfangreichen Reinigungsoperationen in sehr geringer Ausbeute. Nach Lage der Dinge (Bildung von 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5) als Nebenreaktion) kann eine Verunreinigung durch geringe Anteile von in 5-Stellung gebundener Pyrazolringe nicht ausgeschlossen werden.

Zur Beurteilung der Dissoziationsmöglichkeiten sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima der 5 Verbindungen in Äthanol, Eisessig und konz. Schwefelsäure zusammengestellt:

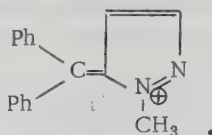
Tabelle 2

	Äthanol		Eisessig		konz. H ₂ SO ₄	
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	log ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	log ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	log ϵ
IV	265.0	2.51	259.0	2.63	440.0	4.44
V	257.5	2.71	-	-	295.0	4.14
VIII	207.5	4.26	252.0	2.34	260.0	3.42
			(240.0)	(2.74)	(225.0)	(4.18)
IX	265.0	3.53	392.5	3.01	< 250.0	-
XII	219.0	4.20	240.0	2.93	225.0	4.25

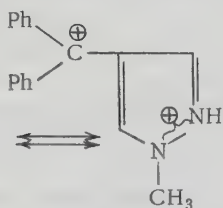
Aus den Spektren des ersten Substanzpaares IV und V geht hervor, dass nur IV, also das Isomere, das den Pyrazolring in 4-Stellung gebunden enthält, mit konz. Schwefelsäure ein gefärbtes Carboniumkation zu bilden vermag. Das stimmt damit überein, dass im 1-Methylpyrazol das Kohlenstoffatom 4 elektronenreicher ist als das Atom 5, wie aus den Regelmässigkeiten der elektrophilen Substitution (30) hervorgeht. Will man eine Beteiligung des Pyrazolringes an der Stabilisierung des Farbkations annehmen, so könnte - was verständlich wäre - gefolgert werden, dass das Ion



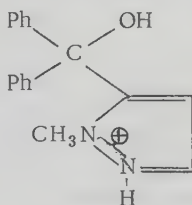
energetisch etwas günstiger liegt als das Ion



Man darf aber Bedenken gegen eine solche Beteiligung der Pyrazolringe überhaupt hegen. Die Absorptionsbande von IV liegt nämlich recht genau dort, wo auch das Diphenylcarbinol selbst in konz. Schwefelsäure das langwelligste Maximum aufweist (442,0 mp). Wir nehmen daher an, dass der als Salz vorliegende Pyrazolring



IVa

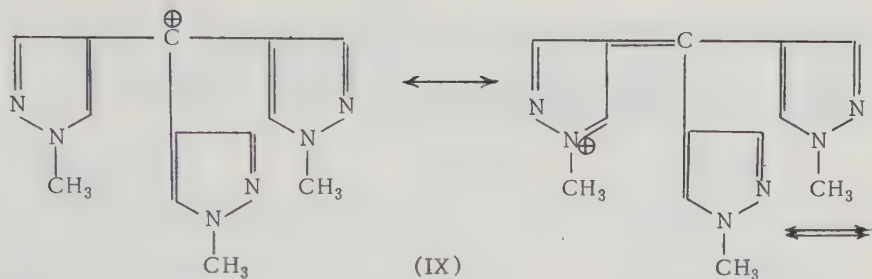


Va

in IVa sich so gut wie nicht an der Mesomerie beteiligt, in Va aber wegen der grösseren Nähe der Ladung durch seinen induktiven, elektronensaugenden Effekt die Abdissoziation des OH verhindert.

Nach diesem Ergebnis überrascht es nicht, dass die weiteren Substanzen der Tabelle 2 keine farbigen Carboniumsalze in konz. Schwefelsäure bilden.

Bei den Verbindungen, die 2 oder 3 der basischen Pyrazolkerne enthalten, muss auch das Verhalten in schwächeren Säuren geprüft werden, weil die nicht durch Salzbildung "blockierten" Pyrazolbausteine andere elektronische Einflüsse geltend machen werden als die Pyrazoliumreste. Es zeigt sich, dass die Pyrazol-5-derivate VIII und XII in Eisessig keine auffallende Veränderung ihrer Spektren erleiden, dass jedoch das langwelligste Maximum des Tris-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinols IX soweit nach längeren Wellen verschoben ist, dass sogar eine schwach gelbe Lösungsfarbe in Eisessig resultiert. Wir möchten diese Erscheinung auf das Vorliegen des mesomeren Ions



zurückführen. Es ist in diesem Zusammenhang besonders bedauerlich, dass die angestrebte Synthese des Phenyl-bis-(1-methyl-pyrazolyl-(4))-carbinols, die ein weiteres Beispiel dieser Art liefern sollte, nicht gelungen ist.

II.

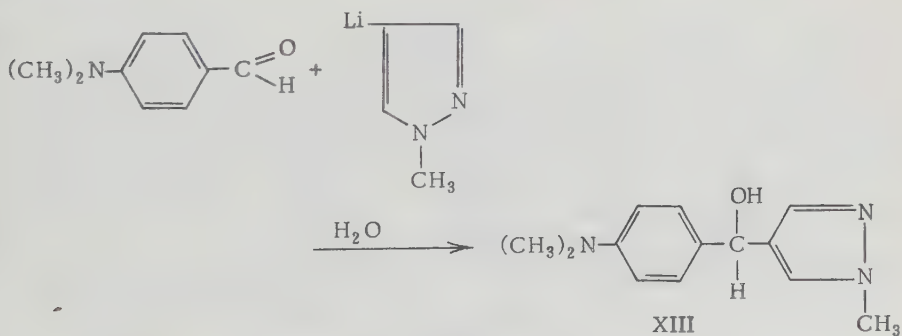
Als weitere Frage hat uns beschäftigt, ob sich vom Pyrazol Farbstoffe ableiten, die den Ehrlich-Farbstoffen (vgl. S. 2) entsprechen.

Zu diesem Zweck haben wir die beiden folgenden Carbinole hergestellt:

4-Dimethylaminophenyl-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol XIII,

4-Dimethylaminophenyl-(1'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol XIV

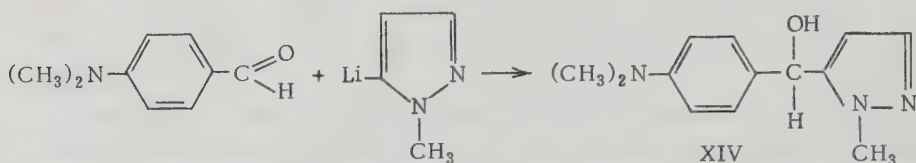
XIII ist aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) zugänglich:



Die Reinausbeute betrug allerdings nur 6% d.Th.. Daneben fand man in erheblich grösserer Ausbeute (22%) eine Verbindung, die zu XIII entweder isomer sein oder 2 Wasserstoffatome weniger enthalten musste. Auf Grund des IR-Spektrums, bei dem die OH-Bande bei 3 μ fehlt (in XIII befindet sie sich bei 3.12 μ), dafür aber bei 6.23 μ eine breite Bande wie in Michler's Keton (6.27 μ) auftritt, möchten wir ihr die Formel des 4-Dimethylaminophenyl-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-ketons zuschreiben. Ihre Lösungen in Äthanol oder konz. Schwefelsäure

sind farblos, in Eisessig dagegen wie bei Michler's Keton gelb.

Das Carbinol XIV wird analog aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 1-Methylpyrazolyl-lithium-5) erhalten:



Die Ausbeute betrug 29% d.Th.. Daneben entstand zu 7 % eine zweite Substanz, die mit XIII identisch war. Zwar schmilzt die bei dieser Umsetzung isolierte Substanz etwas unschärfer und tiefer als die zuerst erhaltene (100-104°C gegen- über 112-114°C), aber Analyse, Mischschmelzpunkt, UV- und IR-Spektrum lassen an der Identität keinen Zweifel. Verständlich wird die geringere erziel- bare Reinheit, wenn man bedenkt, dass in diesem Ansatz ja ein Isomerengemisch, XIV und XIII, entstanden ist, bei dem die Reinigung des in geringerer Menge entstandenen Partners schwierig ist. Das Mitentstehen des 4-Isomeren bei der Umsetzung von 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5) ist bisher noch in keinem ande- ren Fall beobachtet worden.

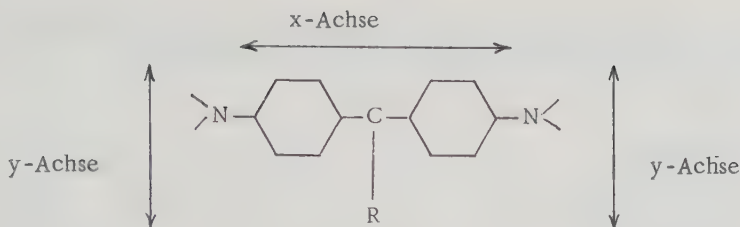
Die Lage der Maxima in den UV-Spektren von XIII und XIV bilden den In- halt der folgenden Tabelle:

Tabelle 3

	Äthanol		Eisessig		konz. H ₂ SO ₄	
	λ_{max} (m μ)	log ϵ	λ_{max} (m μ)	log ϵ	λ_{max} (m μ)	log ϵ
XIII	300.0	3.32	300.0	2.63	372.5	2.91
	260.0	4.28	262.0	3.48	265.0	2.85
XIV	300.0	3.33	300.0	3.05	371.0	4.22
	262.5	4.28	267.5	3.92		

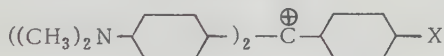
III.

G.N.Lewis und M.Calvin (31) (s. auch G.N.Lewis und J.Bigeleisen (32)) ha- ben eine Theorie zur Deutung der Spektren von Triarylmethanfarbstoffen aufge- stellt. In ihren Grundzügen besagt diese, dass in einem unsymmetrischen Farb- stoff, in dem die Achse der höchsten Polarisierbarkeit bzw. Mesomeriefähigkeit als x-Achse, die sich ergebende Nebenachse als y-Achse bezeichnet wird,



die langwelligste Bande, die x-Bande genannt wird, auf der Wechselwirkung zwischen den beiden basischen Substituenten, eine kurzwelligere y-Bande auf dem Zusammenwirken jedes der basischen Substituenten mit dem dritten Liganden R beruht. Symmetrische Farbstoffe mit 3 gleichen Substituenten besitzen nur 1 Bande. So fallen z.B. beim Übergang von Malachitgrün zum Kristallviolett dessen beide Banden zu einer einzigen zusammen.

Neben verschiedenen anderen Faktoren ist für die Lage der x-Bande auch der Elektronendruck, den der Substituent R auf das zentrale Kohlenstoffatom ausübt, massgebend. Je grösser dieser ist, bei desto kürzeren Wellen liegt das langwelligste Absorptionsmaximum. Diese Ansicht wird durch die folgende Tabelle belegt, in der die x-Banden einiger Farbstoffe des Typs



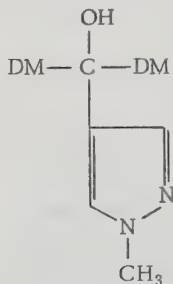
zusammengestellt sind (31, 33)

Tabelle 4

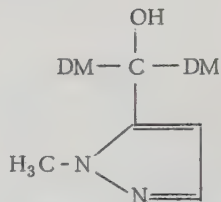
X	λ_{max} (m μ)
N(CH ₃) ₂	590.5
OCH ₃	603.0
CH ₃	611.0
H	618.0
Br	626.0
NO ₂	637.0

Diese Regel muss auch gelten, wenn man die Variation nicht am Phenyl vornimmt, sondern den ganzen Substituenten R variiert, also z.B. statt des Phenylkerns heterocyclische Reste einführt. Man kann auf diese Weise solche Reste, soweit sie sich in ihrer Struktur nicht allzusehr unterscheiden, in eine Reihe bezüglich ihres Elektronendrucks einordnen.

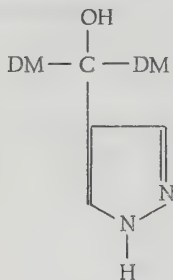
In dieser Absicht wurden in unserem Arbeitskreis die folgenden Analogen des Malachitgrüns hergestellt (DM = 4-Dimethyl-aminophenyl-)



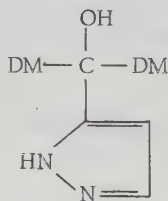
(XV) Bis-(4-dimethyl-aminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol



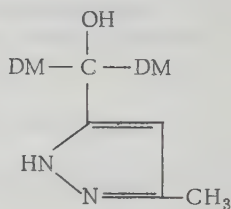
(XVI) Bis-(4-dimethyl-aminophenyl)-(1'-methyl-pyrazolyl-(5'))-carbinol



(XVII) Bis-(4-dimethyl-aminophenyl)-pyrazolyl-(4')-carbinol



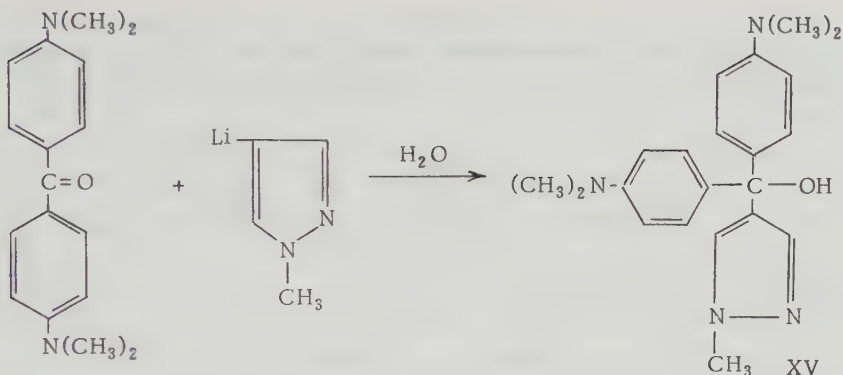
(XVIII) Bis-(4-dimethyl-aminophenyl)-pyrazolyl-(5')-carbinol



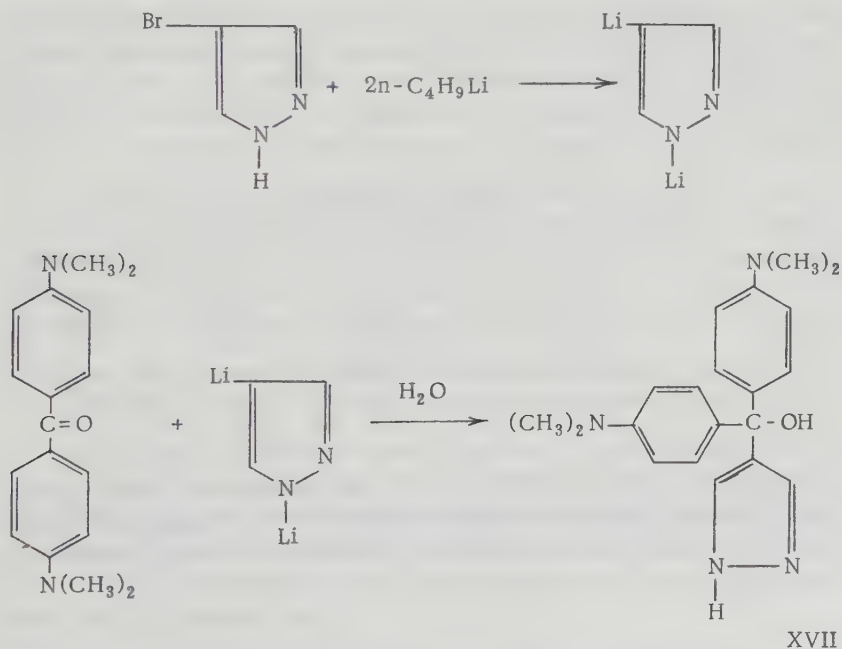
(XIX) Bis-(4-dimethyl-aminophenyl)-(3'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol

Das Carbinol XVI hat bereits F. Wunsch (29) erhalten; XVIII und XIX hat J. Miller (33) auf einem ganz anderen Wege, nämlich aus Pyrazolaldehyd-(5) bzw. 3-Methylpyrazolaldehyd-(5) und Dimethylanilin über die Leukobasen dargestellt. Neu gewonnen wurden nun noch XV aus Michler's Keton und 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) und XVII aus Michler's Keton und 1-Triptylpyrazolyl-lithium-(4).

Die Verbindung XV ist autoxydabel und nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln in guter Ausbeute (68% d.Th.) analysenrein erhältlich.

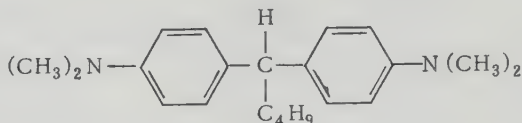


Die Synthese von XVII versuchten wir zunächst auf folgendem Wege zu erreichen: Darstellung von Pyrazolyl-N.3-dilithium aus 4-Brompyrazol und 2 Mol n-Butyllithium, und anschliessende Umsetzung mit Michlers Keton:

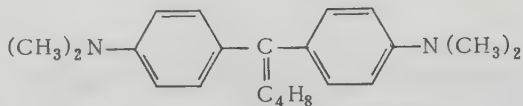


Der Versuch führte jedoch nicht zu dem gewünschten Carbinol, sondern zu einem geringen Teil an nicht umgesetztem 4-Brompyrazol (22% d.Th.) und merkwürdigerweise zu einem sauerstofffreien Reaktionsprodukt, das in farblosen, Spiessen in einer Reinausbeute von 51% d.Th. erhalten wurde. Der unbekannten

Substanz kommt entweder die Bruttoformel $C_{21}H_{30}N_2$ oder $C_{21}H_{28}N_2$ zu, da der gefundene Analysenwert für Wasserstoff gerade in der Mitte der Werte für die beiden Verbindungen liegt. Es stehen die folgenden Konstitutionsformeln zur Diskussion:



1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-n-pentan



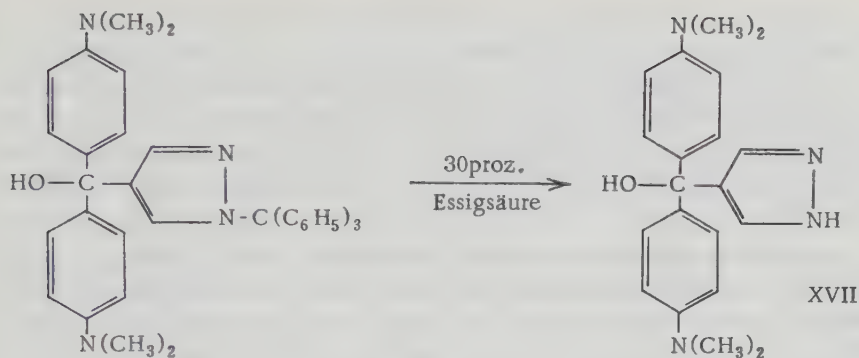
1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-n-penten-(1)

Es kann als wahrscheinlich angenommen werden, dass die unbekannte Substanz das Pentenderivat darstellt, da sie in Eisessig eine blaue Lösung liefert, die nach einigen Minuten und beim Erhitzen etwas intensiver wird, ohne den Farbton zu verändern. Analog gebaute Verbindungen mit entsprechenden Eigenschaften sind als Glieder einer homologen Reihe in der Literatur beschrieben.

So löst sich das 1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-äthylen, welches nach M.Freund und F.Mayer (35) durch Erhitzen von Michlers Keton mit Methylmagnesiumjodid erhalten wird, in Eisessig ebenfalls mit blauer und in Mineralsäure mit gelber Farbe (36). In entsprechender Weise wurde von M.Freund und F.Mayer (35) das 1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-propylen-(1) hergestellt.

Das Entstehen unseres Reaktionsproduktes kann man also auf die Umsetzung von nicht verbrauchtem n-Butyllithium mit Michlers Keton zurückführen.

Da der eben diskutierte Versuch nicht das gewünschte Ergebnis brachte, bemühten wir uns um eine Umsetzung des 1-Tritylpyrazolyl-lithiums-(4) mit Michlers Keton zum Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-tritylpyrazolyl-(4'))-carbinol und dessen Verseifung zum Bis-(4-dimethylaminophenyl)-pyrazolyl-(4')-carbinol.



Die mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbundene Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt in der Hauptsache zu 1-Triptylpyrazol (90% d.Th.), zu nicht umgesetztem Michlers Keton (84%) und in nur äusserst geringen Mengen zu der gesuchten Verbindung XVII.

Die langwelligste Absorptionsbande der diesen Verbindungen entsprechenden Farbsalze (Carbinole in Eisessig) und ihre Farbe sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 5

Farbsalz aus	Farbe	λ_{max} (m μ)
XV	blaugrün	602.0
XVI	grün	645.0
XVII	blaugrün	605.0
XVIII	grün	632.5
XIX	grün	633.0

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass der Pyrazolrest in der 4-Stellung einen grösseren Elektronendruck aufweist als in 5-Stellung. Die N-Methylierung ist auf die am Kohlenstoffatom 4 verfügbaren Elektronen kaum von Einfluss, während die Positivierung des Kohlenstoffatoms 5 durch Methylierung des benachbarten Stickstoffs deutlich verstärkt wird.

In Erinnerung sei in diesem Zusammenhang gerufen, dass J. Miller (34) auch das Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-methyl-triazolyl-(4'))-carbinol XX und das Bis-(4-dimethylaminophenyl)-triazolyl-(4')-carbinol XXI hergestellt und gefunden hat, dass die zugehörigen Farbkationen grün sind und beide ein Absorptionsmaximum bei 630.0 m μ besitzen.

Wenn man, was natürlich streng genommen nicht zulässig ist, die Werte der Tabellen 4 und 5 in eine Reihe ordnet, so zeigt sich, dass die 4-Stellung des Pyrazols und N-Methylpyrazols etwa der p-Stellung des Anisols entspricht, die 5-Stellung des Pyrazols etwas negativer, des N-Methylpyrazols aber etwas positiver ist als das p-Kohlenstoffatom des Nitrobenzols. Dies stimmt mit den Erfahrungen bei der Bromierung des Pyrazols und N-Methylpyrazols recht gut überein (37).

In keinem Fall weist eines der "Pyrazolanaloga" eine so kurzwellige Absorption wie das auf S. 2 formulierte blaue Kation des "Pyrrolanalogen" auf (trotz dessen bathochromer Substitution mit einer Carbäthoxygruppe), wodurch wiederum der stark elektronenliefernde Charakter des Pyrrolringes bestätigt wird.

Zum Schluss sei in diesem Abschnitt noch das von F. Wunsch (29) dargestellte und untersuchte Phenyl-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol XXII erwähnt. Wie zu erwarten, besitzt das Kation von XXII keinen Farbstoffcharakter, die langwelligste Absorptionsbande liegt sowohl in Äthanol als auch in Eisessig bei etwa 300 mμ.

Während diese Arbeiten schon im Gange waren, erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit amerikanischer Autoren (38), die auf Grund ähnlicher Überlegungen eine Reihe von Thiophen-Analoga des Malachitgrüns untersucht haben. Die Verschiebungen, die die x-Bande beim Ersatz des Phenyls durch den Thiophenyl-(3)-, den Thionaphthenyl-(2)- oder den Thionaphthenyl-(3)-Rest erleidet, decken sich in allen Einzelheiten mit unseren Ergebnissen:

	λ_x
3-Thiophen-MG [†])	617
2.5-Dimethyl-3-thiophen-MG	619
2-Brom-3-thiophen-MG	640
2-Chlor-3-thiophen-MG	642
3-Thionaphthen-MG	627
2-Thionaphthen-MG	645
3-Methyl-2-thionaphthen-MG	645
3-Brom-2-thionaphthen-MG	661
3-Chlor-2-thionaphthen-MG	667

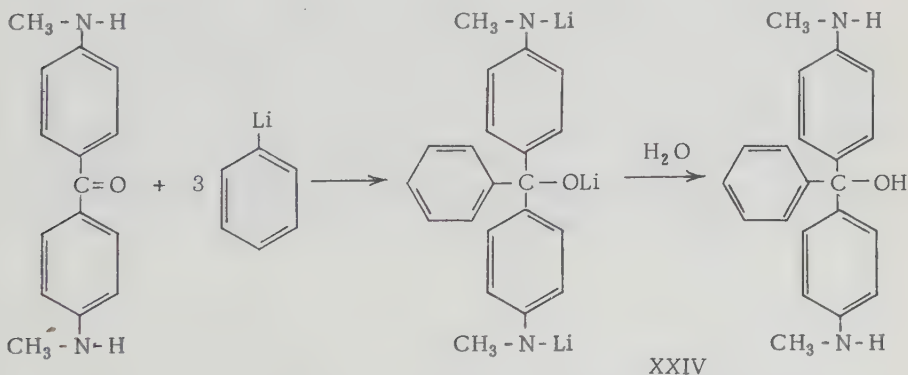
[†]) Der Autor bezieht sich bei der Namensgebung seiner Substanzen auf das Malachitgrün, bei dem der Phenylkern durch den Heterocyclus Thiophen bzw. Thionaphthen ersetzt ist.

IV.

J. Miller (34) beschreibt ein Carbinol, das Bis-(4-methylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol XXIII, dessen Kation blauviolett ist ($\lambda_{\max} = 575 \text{ m}\mu$). In einem solchen Ion könnte man wie beim Kristallviolett ($\lambda_{\max} = 590.5 \text{ m}\mu$) eine symmetrische Mesomerie vermuten, und wir haben uns deshalb mit dieser Möglichkeit etwas näher beschäftigt. Es handelt sich bei der Millerschen Substanz um eine Verbindung, deren Aminophenylgruppen nur einfach methyliert sind; zur Beurteilung der uns interessierenden Frage haben wir einen Grundvertreter der ganzen Reihe, das Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol XXIV, hergestellt.

Das Carbinol XXIV ist zwar von J. v. Braun (39) bereits beschrieben worden, jedoch nicht als kristallisierte Verbindung. Es sollte durch eine Metallierungsreaktion, ausgehend von Bis-(4-methylamino)-benzophenon (abgek. BMAB), mittels Phenyllithium zugänglich sein.

Im Rahmen dieser Darstellung stellten wir uns zunächst zur Aufgabe zu untersuchen, mit wieviel Äquivalenten Phenyllithium das BMAB in Reaktion tritt. Lässt man 2 Mol Phenyllithium auf 1 Mol BMAB einwirken, so beträgt die Ausbeute an Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol 31% d.Th.. Bei der Umsetzung von Phenyllithium mit BMAB im Molverhältnis 3 : 1 erhöht sich die Ausbeute auf 67% d.Th., was auf Grund folgenden Reaktionsschemas ohne weiteres verständlich ist.



Als weiterer Grund dafür, dass die Reaktionsgleichung in dem angegebenen Molverhältnis dem wirklichen Reaktionsgeschehen entspricht, ist die Tatsache, dass in beiden Versuchen, in welchen das Reaktionsgemisch nach beendeter Metallierung mit Trockeneis versetzt wurde, Benzoesäure als Carboxylierungsprodukt überschüssigen Phenyllithiums nicht nachgewiesen und isoliert werden konnte.

Das sehr luftempfindliche und etwas hygroskopische Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol verfärbt sich an der Luft sofort blaugrün. Die Lösung in Eisessig ist intensiv blau, in abs. Äthanol schwach blau, in konz. Schwefelsäure orangefarben.

Das Spektrum des dem Carbinol XXIV entsprechenden Farbkations zeigt im Sichtbaren eine einzige Bande bei 594 m μ ($\log \epsilon = 4.70$), es weicht also von dem des Malachitgrüns mit seinen 2 Banden (x-Bande: 618 m μ ; y-Bande: 420 m μ) erheblich ab und ähnelt sehr dem des Kristallvioletts. Angesichts dieser Tatsache wirkt die blauviolette Farbe des Millerschen Farbstoffes nicht mehr überraschend. Die beim Übergang XXIV $\longrightarrow$ XXIII auftretende Bandenverschiebung von -19 m μ liegt im Bereich des beim Übergang Malachitgrün $\longrightarrow$ XV gefundenen Unterschieds von -16 m μ .

Die Kristallisationsversuche an weiteren Pyrazol-Analogen dieser Reihe, die im Versuchsteil kurz erwähnt sind, haben wir daraufhin eingestellt.

Zusammenfassung

In einer abschliessenden Betrachtung können wir zusammenfassen, dass in der Pyrazol- ebenso wie in der Pyridinreihe, im Gegensatz zur Pyrrolklasse, bisher keine Analoga des Michlers Hydrolblau bekannt sind. Während die substituierten Di-pyrrolyl-carbinole im Sauren in den wenigsten Fällen isolierbar sind, sondern spontan in die Methene bzw. ihre tiefer gefärbten Salze übergehen, besitzen die Bis-(1-methylpyrazolyl)-carbinole nicht die Fähigkeit zur Abspaltung der Hydroxylgruppe oder zur Bildung von Farbsalzen. Ebenso sind die den Ehrlichfarbstoffen entsprechenden Analogen, das 4- und 5-Isomere des (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl)-carbinols keine Farbstoffe.

Ursache dieses andersartigen Verhaltens des Pyrazols ist das vergleichsweise geringere Bestreben dieses Heterocyclus, in 4- oder 5-Stellung Elektronen zur Auffüllung der positiven Ladung des zentralen Carbonium-Kohlenstoffs im Farbstoffkation bereitzustellen oder - anders ausgedrückt - die im Vergleich zum Pyrrol beim Pyrazol weniger stark ausgeprägte Bereitschaft zur Übernahme einer positiven Teilladung am Stickstoff.

Lediglich beim Tris-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol erhält man in Eisessig eine schwach gelbe Lösung, erklärbar durch die im Vergleich zur 5-Stellung höhere Elektronendichte der 4-Stellung des Pyrazolrings.

Die gleiche Ursache liegt auch den Verschiedenheiten der Spektren der Bis-(dimethylaminophenyl)-pyrazolyl-carbonium-Farbsalze zugrunde. Diese Farbstoffe sind Analoga des Malachitgrüns, nicht des Kristallvioletts. Aus der verschiedenen Lage der x-Bande in den Spektren der 4- und 5-Isomeren folgt auch hier, dass die 4-Stellung elektronenreicher ist als die 5-Stellung. "Malachitgrüne", die Pyrazol oder 1-Methylpyrazol statt der Phenylgruppe enthalten, absorbieren langwelliger als Malachitgrün, wenn die Heterocyclen mit ihrer 5-Stellung dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind, dagegen kurzwelliger (Kristallviolett-ähnlicher), wenn die Bindung am Kohlenstoffatom 4 erfolgt.

B. Experimenteller Teil

I. Darstellung der Ausgangsstoffe

Pyrazol

Pyrazol wird nach F. Büchele (40) aus Hydrazinsulfat und reinem Propargylaldehyd dargestellt. Büchele erhielt bei einem Ansatz von 54 g Propargylaldehyd und 130 g Hydrazinsulfat in 3 Ltr. Wasser eine Ausbeute von 44.0 g Pyrazol (66% d.Th.). In der vorliegenden Arbeit wird bei einem Ansatz von 108 g Propargylaldehyd und 260 g Hydrazinsulfat in nur 3 Ltr. Wasser bei einer Perforationsdauer von 36 Stdn. eine Ausbeute von 110 g Pyrazol erzielt (81% d.Th.). Das Pyrazol wird im Schwertkolben durch Destillation bei 11 Torr gereinigt (Schmp. 68°C +), Sdp. 184-186°C / 760 Torr.)

1-Methylpyrazol

In unserem Arbeitskreis wurde die Methylierung des Pyrazols anfangs nach der Vorschrift von H. Wagner (41) durchgeführt, nach der 0.3 Mol Pyrazol mit 0.74 Mol Dimethylsulfat mit 20proz. Natronlauge (5n) im Überschuss umgesetzt werden. Die angegebene Ausbeute beträgt 29% d.Th.

Neuerdings erhalten wir mit einem Molverhältnis:



also mit der stöchiometrischen Menge 2n Natronlauge, bessere Ausbeuten.

Zu einer Lösung von 34.0 g Pyrazol (0.5 Mol) in 500 ccm 2n Natronlauge (1 Mol NaOH) werden 126.1 g Dimethylsulfat (1 Mol) unter starkem Rühren zugeotropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei. Es wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Anschliessend wird die Reaktionslösung 24 Stunden mit Äther perforiert, die ätherische Phase mit Kaliumhydroxyd getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das 1-Methylpyrazol über eine Kolonne fraktioniert. Ausbeute: 31.6 g 1-Methylpyrazol vom Sdp. 123-125°C / 730 Torr (77% d.Th.).

Eine schlechtere Ausbeute von 1-Methylpyrazol wird erzielt (67% d.Th.), wenn man Tetraäthoxypropan mit Methylhydrazin umsetzt (I. L. Finar und G. H. Lord) (42). Die gleichen Autoren gewinnen 1-Methylpyrazol auch aus Pyrazol und Methyljodid mit einer Ausbeute von 77% d.Th.. In unserem Arbeitskreis benutzen wir weiterhin das billigere Dimethylsulfat.

+) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1-Methyl-4-brompyrazol

1-Methyl-4-brompyrazol ist nach H. Wagner (41) durch direkte Bromierung von 1-Methylpyrazol in sehr guter Ausbeute zugänglich (98 % d.Th.).

n-Butyllithium

Eine ätherische n-Butyllithiumlösung wird nach der Vorschrift von G.J. Reuben, E. Lilly u. H. Gilman (43) durch Umsetzung von n-Butylbromid mit Lithium in Äther erhalten.

1-Methylpyrazolyllithium-(4)

1-Methylpyrazolyllithium-(4) wird nach M. Schön (26) durch Umsetzung von 1-Methyl-4-brompyrazol in abs. Äther mit ätherischer n-Butyllithiumlösung dargestellt.

Phenyllithium

Bei der Darstellung von Phenyllithium wird nach der Vorschrift von H. Gilman u. I.W. Morton (44) verfahren. Die Ausbeuten betragen 88-96% d.Th.. Zur Gehaltsbestimmung der Reaktionslösung dient die Titration einer bestimmten hydrolysierten Menge mit 0.1n Salzsäure und Phenolphthalein.

1-Methylpyrazolaldehyd-(4)

1-Methylpyrazolaldehyd-(4) wird nach I.L. Finar und G.H. Lord (42) durch Erhitzen von 1-Methylpyrazol und Dimethylformamid unter tropfenweisem Zugabe von Phosphoroxychlorid in etwa 20proz. Ausbeute (Lit. 33% d.Th.) gewonnen. Als Nebenprodukt - von den Autoren nicht angegeben - wird in etwa gleicher Menge 1-Methylpyrazolcarbonsäure-(4) erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 206-207°C schmilzt (Lit. (26) 207,5 bis 208,5°C). Aldehyd (Sdp. 102-105°C/15 Torr; Lit. 106-108°C/20 Torr) und Säure lassen sich durch äusserst vorsichtige Destillation im Vakuum trennen, wobei die Säure als Rückstand verbleibt.

1-Benzylpyrazol

1-Benzylpyrazol wird nach R.G. Jones (45) durch Umsetzung von Pyrazol und Natriumalkoholat in abs. Alkohol mit Benzylchlorid dargestellt. Die Ausbeute beträgt 85% d.Th. (Lit. 79-86% d.Th.); Sdp. 139-142°C/20 Torr (Lit. 150-153°C/29 Torr).

4-Brompyrazol

Bei der Darstellung von 4-Brompyrazol wird die Vorschrift von P. Jochum (30) in einer Abänderung von M. Schön benützt (26). Pyrazol wird mit Brom in Chloroform in einer Ausbeute von 81% d.Th. (Lit. 83% d.Th.) umgesetzt. Schmp. 96-97°C.

1-Tritylpyrazol

Bei der Einführung der Tritylgruppe in den Pyrazolring wird analog der Darstellung der 1-Tritylimidazole nach H. Giesemann u. G. Hälschke (28) verfahren:

a) Pyrazolsilber

10.2 g Pyrazol (150 mMol) werden in 200 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt (26.0 g Silbernitrat und 10 ccm konz. Ammoniak in 100 ccm Wasser). Das ausgefallene Silbersalz wird scharf abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Exsikkator beträgt die Ausbeute 26.24 g (100% d.Th.).

b. Umsetzung von Pyrazolsilber mit Tritylchlorid

In einem dreifach-tubulierten 500ccm-Schliffkolben mit Rückflusskühler und Rührer werden in einer Lösung von 20.9 g Tritylchlorid (75 mMol) - im Hochvakuum durch Destillation gereinigt - in 250 ccm abs. Benzol 13.12 g Pyrazolsilber (75 mMol) suspendiert. Die Mischung wird 4 Stunden unter heftigem Rühren und Lichtausschluss am Rückflusskühler gekocht. Das abgeschiedene Silberchlorid wird noch heiss scharf abgesaugt und mit etwas heissem Benzol nachgewaschen. Nach dem Einengen des Filtrats wird die orangerote Lösung mit Tierkohle behandelt, wobei eine deutliche Farbaufhellung nach gelb zu beobachten ist. - (Bei einer Probe der Lösung, die nicht vorher mit Tierkohle gereinigt wurde, wurden fleischfarbene, durch Umkristallisieren schlecht zu reinigende Nadeln erhalten.) Im Kühlschrank kristallisieren 21.30 g farblose, in Drusen strahlenförmig angeordnete Nadeln (92% d.Th.) vom Schmp. 201-202°C. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther schmelzen die Nadeln bei 202-202.5°C (18.7 g, 80% d.Th.).

4.747 mg Substanz ergeben 0.392 ccm N₂ (23°C, 721 Torr)

C₂₂H₁₈N₂ (310.4) Ber. N 9.03 Gef. N 9.03

Versuche zur Hydrolyse von 1-Tritylpyrazol

a) Der Versuch, eine hydrolytische Spaltung von 1-Tritylpyrazol durch zweistündiges Erhitzen in 10proz. Essigsäure unter Rückfluss herbeizuführen, war erfolglos.

b) In einer zweiten Probe konnte durch zehnstündiges Erhitzen unter Rückfluss auf der Schüttelmaschine nur teilweise eine Spaltung erreicht werden. Das abgeschiedene Substanzgemisch wurde mittels Äther in Triphenylcarbinol und 1-Tritylpyrazol, welches in Äther nur schwer löslich ist, getrennt.

c) Eine Lösung von etwa 2 g 1-Tritylpyrazol in 20 ccm Benzol wird mit 100 ccm 30proz. Essigsäure unter Rückfluss auf der Schüttelmaschine 7 Stunden erhitzt. +)

Die Benzol-Phase wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Einengen mit demselben Volumen Petroläther versetzt. Im Kühlschrank kristallisiert ein farbloses, feinkristallines Produkt, welches bei 160-162°C schmilzt (Triphenylcarbinol).

Die wässrige Phase wird nach dem Einengen im Vakuum mit Quecksilber-II-chloridlösung versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag von Pyrazolquecksilber ausfällt.

1-Trityl-4-brompyrazol

a) 4-Brompyrazolsilber

Eine Lösung von 8.09 g 4-Brompyrazol (55 mMol) in etwa 200 ccm 50proz. Alkohol wird unter Rühren mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt (9.5 g Silbernitrat und 10 ccm konz. Ammoniak in 100 ccm Wasser). Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen und Trocknen über Phosphorpentoxyd 11.4 g (82% d.Th.).

b) Umsetzung mit Tritylchlorid

Es wird analog der Darstellung von 1-Tritylpyrazol verfahren. Zur Umsetzung kommt eine Lösung von 12.52 g Tritylchlorid (45 mMol) in 200 ccm abs. Benzol mit 11.43 g 4-Brompyrazolsilber (45 mMol). Nach 5 Stunden wird die tiefgelbe Reaktionslösung mit Tierkohle behandelt. Im Kühlschrank kristallisieren 14.7 g farblose Krusten vom Schmp. 192-193°C, die aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden (84% d.Th.).

4.040 mg Substanz ergeben 0.264 ccm N₂ (23°C, 709 Torr)

C₂₂H₁₇BrN₂ (389.3) Ber. N 7.20 Gef. N 7.03

+) Eine Probe der Benzol-Phase, nach dreistündiger Reaktion entnommen, liefert ein Kristallisat vom Schmp. 170-190°C, d.h. es ist noch keine vollständige Spaltung eingetreten.

Bis-(4-methylamino)-benzophenon (abgek. BMAB)

a) Bis-(4-dimethylamino)-diphenylmethan (46)

Die Verbindung wird durch Reaktion von Dimethylanilin mit 40proz. Formaldehydlösung in Eisessig erhalten. Die Ausbeute beträgt 81% d.Th.; Schmp. 90°C (Lit. 81% d.Th.; Schmp. 90°C).

b) Bis-(4-methyl-cyan-amino)-diphenylmethan

In einer Abänderung der Vorschrift von J.v. Braun (47, 48) wird Bis-(4-dimethylamino)-diphenylmethan in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer zum Schmelzen gebracht. Unter heftigem Rühren wird nach und nach portionsweise Bromcyan in die Schmelze eingetragen. Bei dieser Arbeitsweise ist nur ein Überschuss von 50% an Bromcyan anzuwenden. Nach einstündiger Einwirkung des Bromcyans wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und das überschüssige Bromcyan abdestilliert. Man giesst den Hauptteil des Reaktionsproduktes noch in flüssigem Zustand in eine Porzellanschale. Die Ausbeute der bei 154°C schmelzenden, gesuchten Verbindung beträgt 50% d.Th. (Lit. 52% d.Th.; Schmp. 155°C).

c) Bis-(4-methyl-cyan-amino)-benzophenon

Die Substanz wird nach J.v. Braun (47) durch Oxydation der vorhergehenden Verbindung mit Chromsäure (dreifacher Überschuss) in Eisessig in 70-80proz. Ausbeute dargestellt; Schmp. 236°C (Lit. 80% d.Th.; Schmp. 236°C).

d) Bis-(4-methylamino)-benzophenon (47)

Man erhält die Endstufe durch Verseifung von Bis-(4-methyl-cyan-amino)-benzophenon mittels rauchender Salzsäure. Die Ausbeute des tiefgelben, gummiartigen, teilweise harzigen Rohproduktes liegt bei 10-20% d.Th. (Lit.: keine Angabe!). Das Rohprodukt wird abweichend von der Vorschrift mit siedendem Benzol digeriert, wobei eine zähe, harzartige, dunkelbraune Masse ungelöst bleibt. Nach dem Einengen der intensiv gelben Lösung und Behandeln mit Tierkohle wird sie mit etwas Petroläther versetzt. Im Kühlschrank kristallisieren gelbe Krusten vom Schmp. 130°C (Lit. 130°C). Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt etwa 5% d.Th. (Lit.: keine Angabe!).

II. Pyrazolanaloga des Diphenylcarbinols

Das Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen erfordert eine besondere Arbeitsweise (49, 50).

Als Reaktionsgefäß dient ein Dreihalskolben mit Quecksilber-Rührverschluss, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem CaCl₂-Rohr, als Kältebad Trichloräthylen/Trockeneis.

Die gesamte Apparatur wird vor Reaktionsbeginn nach Ausflämmen evakuiert. Dann lässt man den im Kupferturm (51) gereinigten Stickstoff einströmen. Diese Operationen werden noch 2mal wiederholt.

Alle Reagenzien kommen in reinstem Zustand zur Anwendung und müssen vorher über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Die Lösungsmittel Äther und Benzol werden über Natrium getrocknet.

1. Versuche zur Darstellung von Bis-(pyrazolyl-(4))-carbinol:
Umsetzung von 1-Tritylpyrazolylithium-(4) mit Ameisensäureäthylester

Zur Reaktion kommen 11.7 g 1-Trityl-4-brompyrazol (30 mMol) in 150 ccm abs. Benzol und 22,8 ccm einer 1.31molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (30 mMol) innerhalb von 15 Min. bei 10°C. Die Lösung ist anfangs trüb, im weiteren Verlauf fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man rührt noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur.

Es wird nun eine Lösung von 1.11 g Ameisensäureäthylester (15 mMol) in 30 ccm abs. Äther in 30 Min. bei etwa 20°C unter Rühren zugetropft. Man rührt die Reaktionsmischung noch 2 Stunden weiter.

Die Aufarbeitung des Niederschlags (a) und der Lösung (b) erfolgt getrennt durch Hydrolyse und anschließende Extraktion mit Methylenchlorid. Die Rohprodukte werden fraktioniert kristallisiert:

Wir erhalten

- a) aus Benzol/Petroläther in 4 Fraktionen insgesamt 5.13 g 1-Tritylpyrazol (55% d.Th.).
- b) Wiederholte fraktionierte Kristallisationsversuche u.a. aus Alkohol und Diisopropyläther (Abscheiden einer gelben, amorphen Substanz mit dem Schmp.-Intervall 87-109°C), und aus Benzol/Petroläther (Absetzen einer braunen, zähen, wahrscheinlich polymeren Masse) führen nicht zu einem kristallinen Produkt, sondern zu 3.9g eines amorphen Gemisches.

2. Versuche zur Darstellung von Bis-(pyrazolyl-(5))-carbinol:
A. Umsetzung von 1-Tritylpyrazolylithium-(5) mit Ameisensäureäthylester

Man setzt 11.6 g 1-Tritylpyrazol (37.5 mMol), in 120 ccm abs. Benzol gelöst, mit 28,5 ccm einer 1.31molaren n-Butyllithiumlösung (37.5 mMol) in 15 Min. bei Zimmertemperatur um. Die Reaktionslösung färbt sich während des Zutropfens braun, im weiteren Verlauf fällt in geringen Mengen ein gelbbrauner Niederschlag aus.

Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Rühren wird in die Mischung tropfenweise eine Lösung von 1.40 g Ameisensäureäthylester (18.8 mMol) in 40 ccm abs. Äther unter Rühren gegeben.

Nach 2stündigem Rühren und Stehen über Nacht erhält man nach Hydrolyse der orangegelben Reaktionslösung aus Benzol/Petroläther 7.20 g 1-Tritylpyrazol (62% d.Th.). Aus der eingeeengten Mutterlauge scheidet sich kein kristallines, sondern 2.53 g eines zähen, braunen, wahrscheinlich polymeren Produktes ab.

B. Umsetzung von Pyrazolyl-N.3-dilithium mit Ameisensäureäthylester

In einem Dreihalskolben werden 290.1 ccm einer 1.24molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (360 mMol) vorgelegt und auf -30°C gekühlt. Unter heftigem Rühren lässt man in 50 Min. eine Lösung von 13.6 g Pyrazol (200 mMol = 10proz. Überschuss) in 100 ccm abs. Äther zutropfen. Auch nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur fällt kein Niederschlag aus. Die Wärmetönung ist minimal.

Die schwach gelbe Reaktionslösung wird bei -10°C tropfenweise mit 0.89 g Ameisensäureäthylester in 30 ccm abs. Äther im Laufe von 1 Stunde umgesetzt.

Man rührt die ätherische Lösung noch 2 Stunden ohne Kältebad weiter und hydrolysiert sie unter Eiskühlung vorsichtig mit 100 ccm Eiswasser, was mit starker Wärmetönung vor sich geht. Die wässrige, neutralisierte Phase wird 18 Stunden mit Äther perforiert. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen isoliert man nach dem Abziehen des Lösungsmittels eine von braunen Schmierern durchsetzte, kristalline Masse, die durch Auskochen mit Petroläther in mehrere Fraktionen aufgeteilt wird. Diese ergeben insgesamt 12.7 g Pyrazol (93% d.Th.). Der Rückstand (0.5 g) stellt ein braunes Öl dar, welches mit allen Mitteln nicht zum Kristallisieren gebracht werden kann.

C. Umsetzung von 1-Benzylpyrazolylithium-(5) mit Ameisensäureäthylester

1. Ansatz:

Die Reaktionspartner dieses Versuches sind:

- a) 15.8 g 1-Benzylpyrazol (100 mMol) in 150 ccm abs. Äther,
85.4 ccm einer 1.17molaren ätherischen Phenyllithiumlösung;
- b) 2.59 g Ameisensäureäthylester (35 mMol) in 40 ccm abs. Äther.

Man rechnet mit einer Ausbeute von 70% an 1-Benzylpyrazolylithium-(5). - Eintropfzeit 1 Stunde bei Zimmertemperatur.

Die in der üblichen Weise erfolgende Aufarbeitung des Ansatzes ergibt ein zähes, harzartiges, dunkelrotbraunes Produkt. Wiederholte Kristallisationsversuche

aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie abs. Äther, Benzol/Petroläther, Methanol, Chloroform/Petroläther, und Reinigungsoperationen, wie Behandeln mit Tierkohle- und Chromatographieren an Aluminiumoxyd führen nicht zu einer definierten kristallisierten Substanz.

2. Ansatz:

Als Ausgangsprodukte werden eingesetzt:

- a) 15.8 g 1-Benzylpyrazol (100 mMol) in 150 ccm abs. Äther, 69.0 ccm einer 1.45molaren n-Butyllithiumlösung;
 - b) 3.70 g Ameisensäureäthylester (50 mMol) in 50 ccm abs. Äther.
- Eintropfzeit: $1\frac{1}{2}$ Stunden bei -10°C .

Dieser Versuch liefert nicht das gewünschte Bis-(1-benzylpyrazolyl-(5))-carbinol, sondern analog Ansatz 1 ein dunkelbraunes, harzartiges Polymerengemisch.

3. Bis-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol (I): A. Umsetzung von 1-Methylpyrazolyllithium-(4) mit 1-Methylpyrazolaldehyd-(4)

Man lässt 2.82 g 1-Methyl-4-brompyrazol (17.5 mMol) in 30 ccm abs. Äther bei -10°C während 20 Min. tropfenweise mit 13.3 ccm einer 1.31molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (17.5 mMol) reagieren. Das Rühren wird noch $2\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt.

Zu dem Reaktionsgemisch fügt man bei 0°C innerhalb von 30 Min. unter Rühren eine Lösung von 1.54 g 1-Methylpyrazolaldehyd-(4) (14 mMol) in 40 ccm abs. Äther, wobei eine geringe Erwärmung auftritt.

Der schwach gelbe Niederschlag (a) wird noch $1\frac{1}{2}$ Stunden weitergerührt, nach 12 Stunden abgetrennt, mit abs. Äther gewaschen und schliesslich mit 15 ccm einer konz., eisgekühlten Ammonchloridlösung unter kräftigem Schütteln hydrolysiert. Die wässrige, gelbe Lösung wird 5mal mit 50 ccm Methylenchlorid extrahiert. Aus den getrockneten Methylenchloridauszügen hinterbleibt beim Destillieren ein gelbbrauner, öliges Rückstand, der in wenig abs. Benzol unter Zusatz von abs. Äther gelöst wird. Im Kühlschrank kristallisiert das Bis-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol in gelben Nadeln vom Schmp. $88-90^{\circ}\text{C}$. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther schmilzt die analysenreine, fast farblose Substanz bei $97.5-99^{\circ}\text{C}$.

Das Carbinol ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther gut, in Petroläther dagegen nahezu unlöslich.

Rohausbeute 1.25 g (47% d.Th.); Reinausbeute 0.940 g (35% d.Th.).

Aus dem hydrolysierten Filtrat des Niederschlags (a) konnte keine Substanz mehr isoliert werden.

2.960 mg Substanz ergeben 6.120 mg CO₂ und 1.750 mg H₂O

1.673 mg Substanz ergeben 0.451 ccm N₂ (25°C, 716 Torr)

C ₉ H ₁₂ N ₄ O (192.2)	Ber.	C	56.24	H	6.30	N	29.15
	Gef.	C	56.42	H	6.61	N	29.09

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

11.2 mg Substanz in 107.4 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 20.7°C.

$$MG = \frac{40 \cdot 11.2 \cdot 1000}{107.4 \cdot 20.7} = 201.5$$

B. Umsetzung von 1-Methylpyrazolyllithium-(4) mit Ameisensäureäthylester

Eine Lösung von 12.08 g 1-Methyl-4-brompyrazol (75 mMol) in 120 ccm abs. Äther wird bei -10°C innerhalb von 45 Min. mit 57.1 ccm einer 1.31molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur lässt man bei 0°C eine Lösung von 2.22 g Ameisensäureäthylester (30 mMol) in 40 ccm abs. Äther während einer Stunde in die Reaktionsmischung eintropfen. Das Rühren wird noch 2 Stunden fortgesetzt.

Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag (a) mit Wasser hydrolysiert. Die bei Ansatz 2 A beschriebene Aufarbeitung führt zu einem öligen, gelben Rückstand, der mehrmals mit Petroläther digeriert wird. Aus wenig abs. Benzol/abs. Äther erhält man beim Animpfen mit den bei Versuch A isolierten Kristallen im Kühlschrank grosse, gelbbraune Kristalle vom Schmp. 90-93°C. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther. Die feinen, farblosen Nadeln schmelzen dann bei 97-98°C (Mischschmp. mit dem nach Methode A dargestellten Carbinol: 97.5-99°C).

-Rohausbeute: 1.62 g (28% d.Th.), Reinausbeute: 1.03 g (18% d.Th.)

Die Aufarbeitung des Filtrats vom Niederschlag (a), die in der üblichen Weise erfolgt, führt nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute.

1.698 mg Substanz ergeben 0.455 ccm N₂ (25°C, 717 Torr)

C ₉ H ₁₂ N ₄ O (192.2)	Ber.	N	29.15	Gef.	N	28.96
---	------	---	-------	------	---	-------

Die wässrige, alkalische Phase, die sich bei der Hydrolyse des Niederschlags (a) ergibt, wird neutralisiert und 18 Stunden mit Methylenchlorid perforiert. Aus dieser Lösung verbleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbbrauner Rückstand, der aus Benzol/Petroläther 210 mg (4% d.Th.) einer in kurzen Nadeln kristallisierenden und bei 127-129°C schmelzenden Substanz liefert. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther gewinnt man feine, farblose, locker verfilzte Nadeln vom Schmp. 132,5-133°C. Ausbeute: 150 mg (3% d.Th.). Es handelt sich um Bis-(1-methylpyrazolyl)-(4 u. 5')-carbinol.

1.114 mg Substanz ergeben 0.304 ccm N₂ (25°C, 714 Torr)

C₉H₁₂N₄O (192.2) Ber. N 29.15 Gef. N 29.37

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

9.5 mg Substanz in 105.8 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 18.8°C.

$$MG = \frac{40 \cdot 9.5 \cdot 1000}{105.8 \cdot 18.8} = 191.0$$

4. Bis-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol (III):

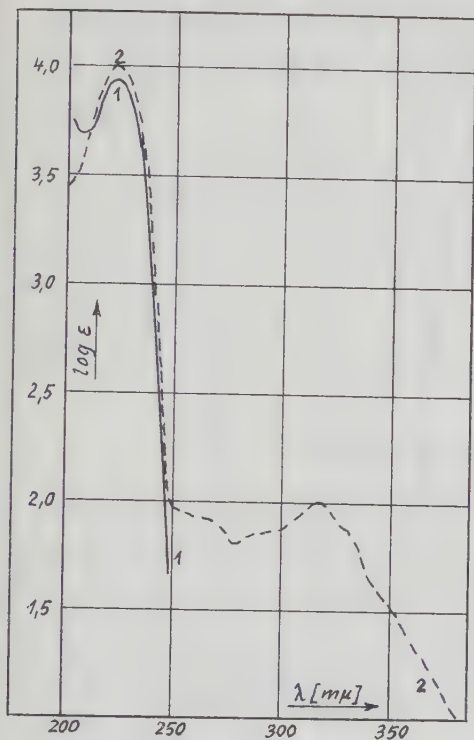
Umsetzung von 1-Methylpyrazolylithium-(5) mit Ameisensäureäthylester

Zur Darstellung von 65 mMol 1-Methylpyrazolylithium-(5) werden 8.21 g 1-Methylpyrazol (100 mMol) in 150 ccm abs. Äther bei -10°C tropfenweise mit 69.0 ccm einer 1.45molaren n-Butyllithiumlösung (100 mMol) versetzt.

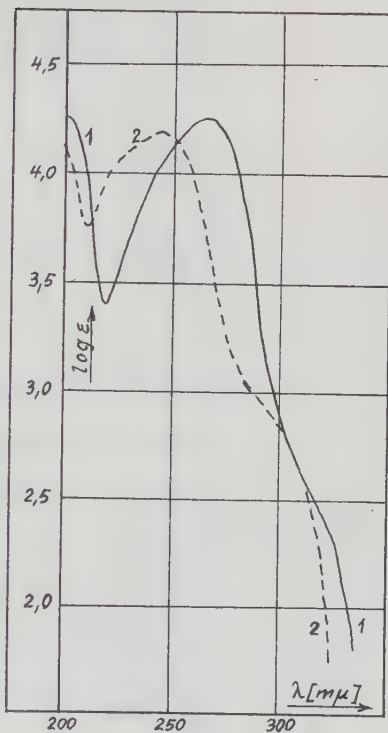
Zu der Mischung lässt man nach zweistündigem Rühren bei einer Badtemperatur von -20°C eine Lösung von 2.41 g Ameisensäureäthylester (32.5 mMol) in 40 ccm abs. Äther im Laufe von 1½ Stunden zutropfen. Anschliessend wird noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur weitergeführt.

Die bei der Hydrolyse des abdekantierten, farblosen Niederschlags (a) entstehende klare, wässrig-alkalische Lösung wird 18 Stunden mit Methylenchlorid perforiert. Aus der getrockneten Methylenchloridlösung wird durch Abdestillieren ein brauner, zäher Rückstand gewonnen, der wiederholt mit Petroläther digeriert wird. Bei zahlreichen Kristallisationsversuchen erwies sich abs. Äther als geeignetes Lösungsmittel. Man erhält als Rohprodukt eine schwach gelbe, feinkristalline Substanz vom Schmp. 96-99°C in einer Ausbeute von 4.60 g (74% d.Th.). Mehrmaliges Umkristallisieren aus abs. Benzol/Petroläther ergibt 3.20 g Reinkristallinat vom Schmp. 107-107.5°C (51% d.Th.) in Form von farblosen, würfelförmigen Kristallen, die in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther gut, in Petroläther dagegen nicht löslich sind.

Bis-(1-methylpyrazolyl-(4))-
carbinol (I)



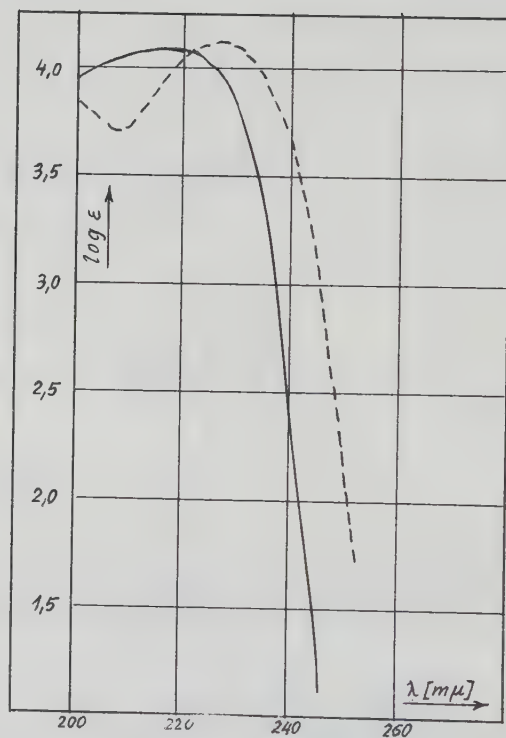
Bis-(1-methylpyrazolyl)-
(4 u. 5')-carbinol (II)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	222.5	3.95
2	konz. H ₂ SO ₄	317.5	1.99
		222.5	3.99

Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	266.0	4.27
2	konz. H ₂ SO ₄	244.0	4.19

Bis-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol (III)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ ($m\mu$)	$\log \epsilon$
1	abs. Äthanol	217.5	4.09
2	konz. H_2SO_4	226.0	4.12

Das mit Wasser zersetzte, anschliessend getrocknete und eingeeengte Filtrat des Niederschlags (a) liefert kein Kristallisat mehr.

2.820 mg Substanz ergeben 5.820 mg CO₂ und 1.640 mg H₂O

2.542 mg Substanz ergeben 0.677 ccm N₂ (25°C, 726 Torr)

C ₉ H ₁₂ N ₄ O (192.2)	Ber.	C	56.24	H	6.30	N	29.15
	Gef.	C	56.32	H	6.51	N	29.14

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

11.9 mg Substanz in 104.4 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 22.8°C.

$$MG = \frac{40 \cdot 11.9 \cdot 1000}{104.4 \cdot 22.8} = 200.0$$

III. Dimethylaminophenyl-pyrazolyl-carbinole

1. (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol (XIII):

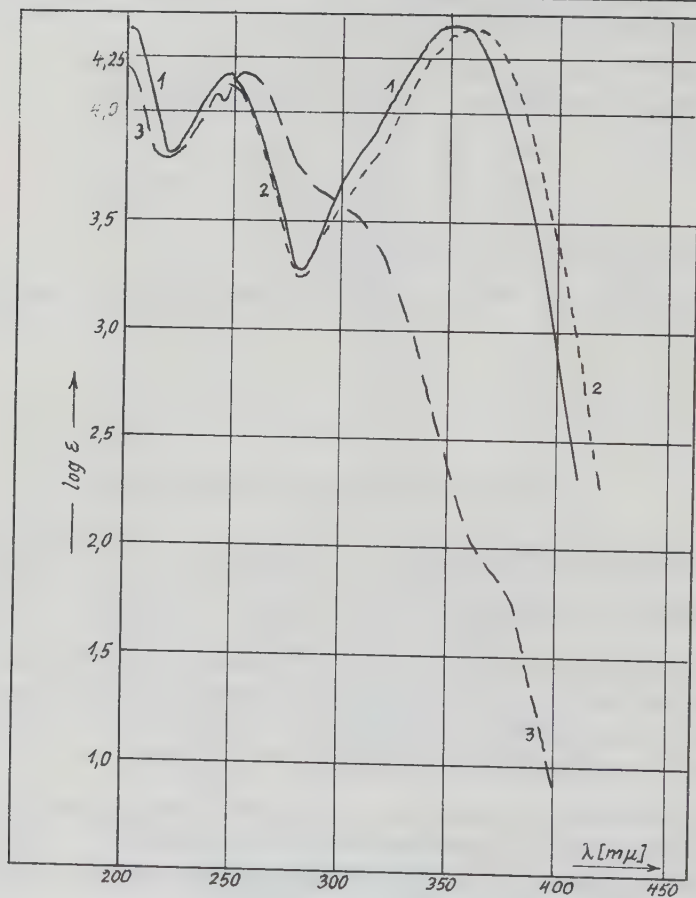
Umsetzung von 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd

Zu einer Lösung von 8.05 g 1-Methyl-4-brompyrazol (50 mMol) in 75 ccm abs. Äther lässt man bei -10°C im Laufe einer halben Stunde 32.3 ccm einer 1.55molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung zutropfen. Die Reaktionslösung wird noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt.

Der in Äther aufgeschlämmte Niederschlag von 1-Methylpyrazolyl-lithium-(4) (40 mMol) wird bei 0°C (Badtemperatur: -10°C) innerhalb von 1 Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 5.97 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (40 mMol) in 50 ccm abs. Benzol unter kräftigem Rühren umgesetzt.

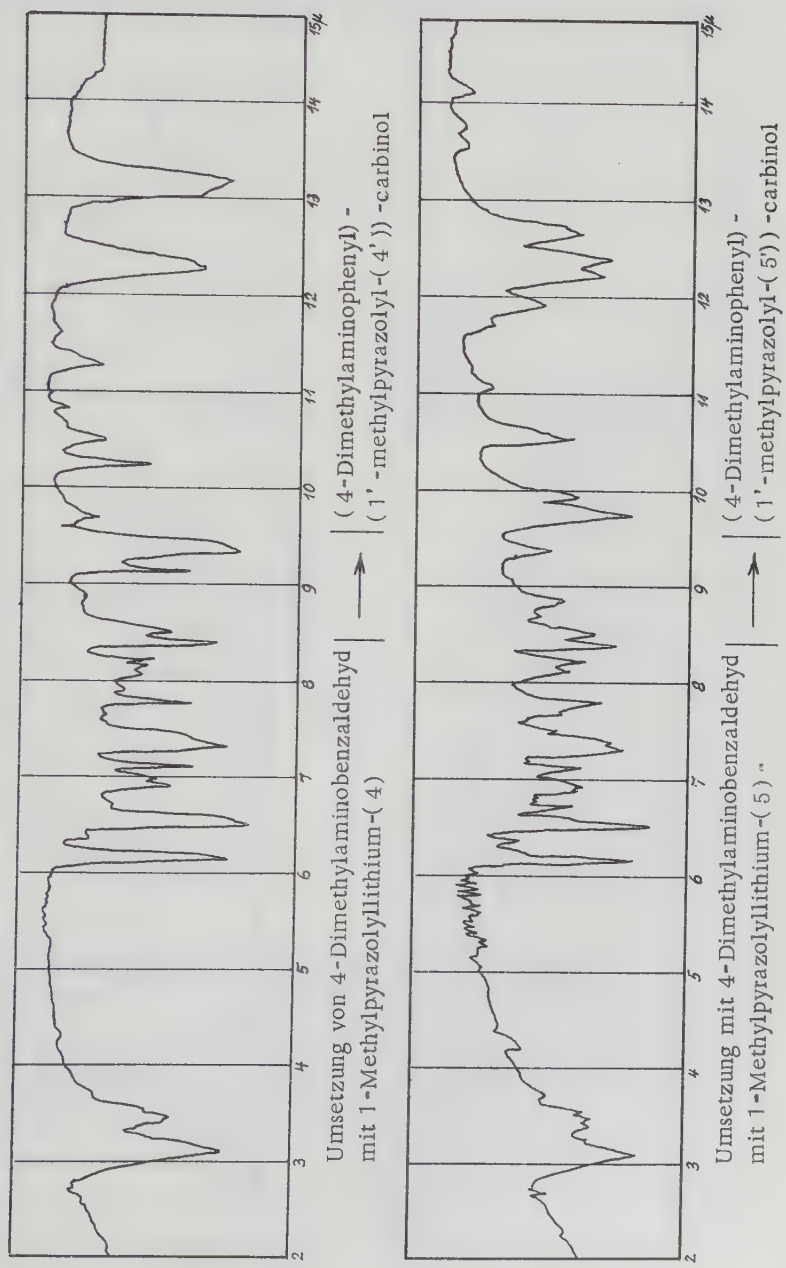
Nach Stehen über Nacht wird der schwach gelbe Niederschlag (a) abgesaugt und mit abs. Äther gewaschen. Arbeitet man in der üblichen Weise weiter (siehe Versuch 3), so erhält man schliesslich ein zähes, dunkelbraunrotes Produkt, das mehrmals mit heissem Petroläther digeriert wird, um beim Umkristallisieren störende Verunreinigungen herauszulösen. Anschliessend wird der Rückstand in abs. Benzol gelöst, und die Lösung mit Tierkohle behandelt, wobei die Farbe der Lösung von rotbraun nach tiefgelb wechselt. Aus der eingeeengten Lösung kristallisieren auf Zugabe von Petroläther im Kühlschrank schwach gelbgrüne, kleine, dicke Nadeln vom Schmp. 128-136°C. Nach wiederholtem Umkristallisieren werden farblose Nadeln vom Schmp. 139-141°C erhalten, die sich in Alkohol, Äther und Benzol gut, in Petroläther dagegen nicht lösen.

(4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-keton

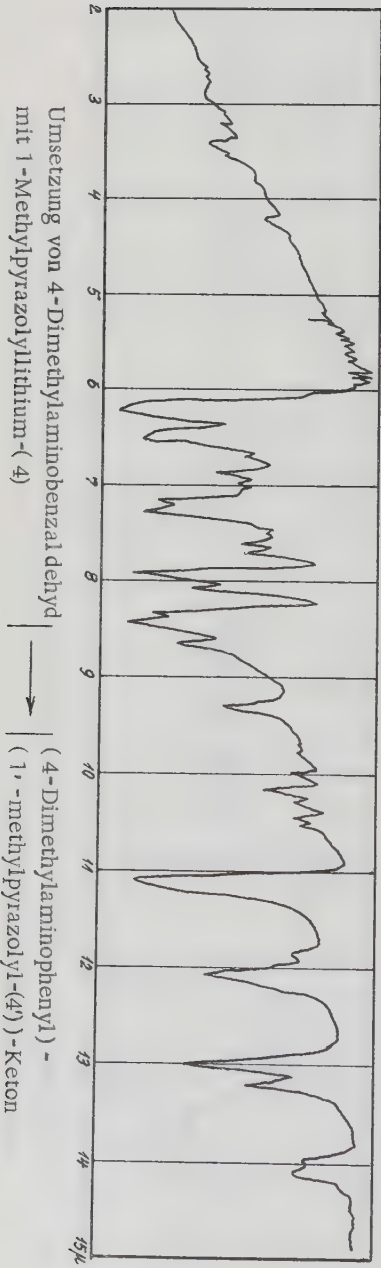
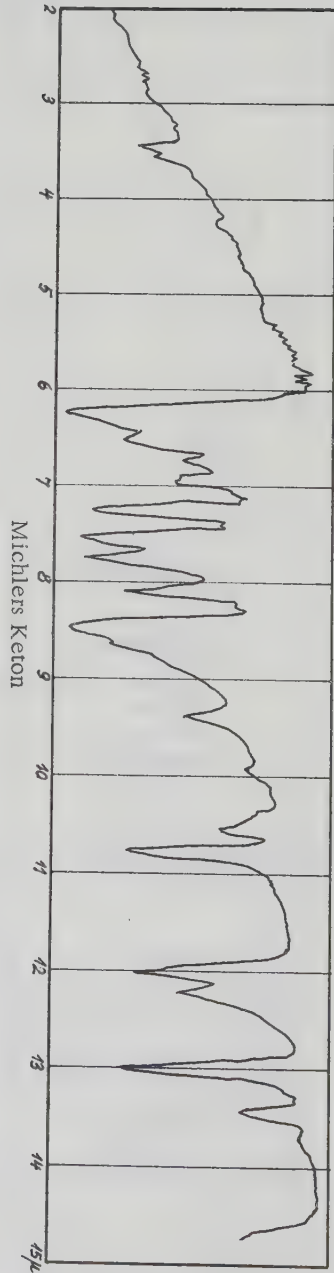


Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	351.0	4.40	247.5	4.18
2	Eisessig	360.0	4.39	247.5	4.13
3	konz. H ₂ SO ₄	255.0	4.17	242.5	4.08

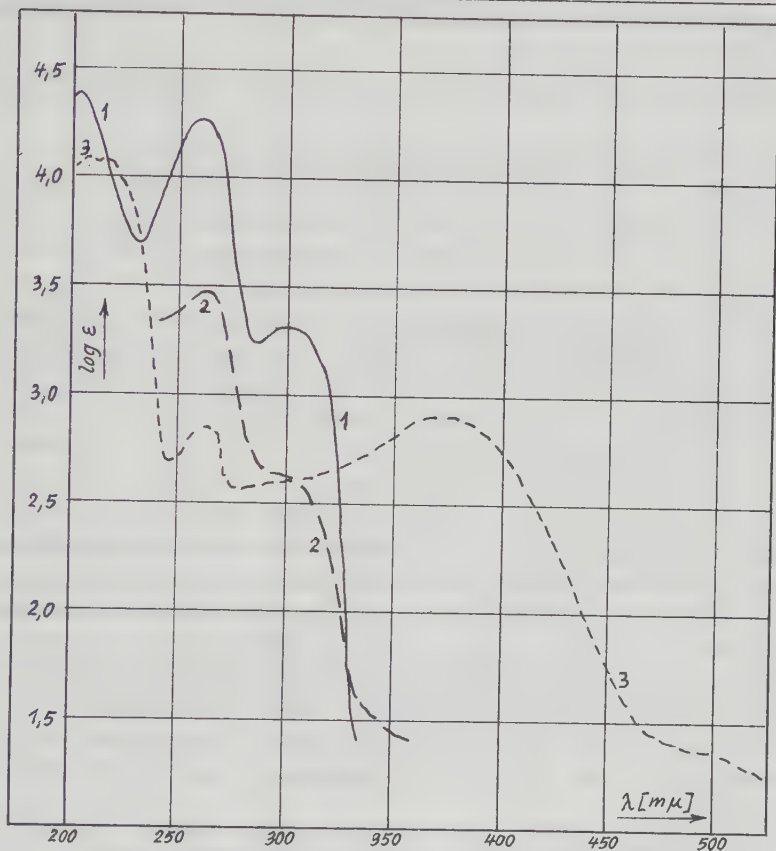
IR-Spektren



IR-Spektren



(4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol (XIII)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\log \epsilon$
1	abs. Äthanol	300.0	3.32	260.0	4.28
2	Eisessig	262.0	3.48		
3	konz. H ₂ SO ₄	372.5	2.91		

Diese als Hauptprodukt isolierte Substanz ist nicht das gewünschte (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol, sondern wahrscheinlich das entsprechende Keton.

Rohausbeute: 3.15 g (34% d.Th.), Reinausbeute: 2.07 g (22% d.Th.).

3.118 mg Substanz ergeben 7.793 mg CO₂ und 1.840 mg H₂O

1.920 mg Substanz ergeben 0.318 ccm N₂ (24°C, 724 Torr)

C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O (229.3)	Ber.	C	68.09	H	6.59	N	18.33
	Gef.	C	68.21	H	6.60	N	18.13

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

13.0 mg Substanz in 115.6 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 18.7°C.

$$MG = \frac{40 \cdot 13.0 \cdot 1000}{115.6 \cdot 18.7} = 240.5$$

Schüttelt man das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat des Niederschlags (a) mit Wasser, so fällt eine teigige, gelbe, durch Schmierer verunreinigte Substanz aus (Rohprodukt: 660 mg, 7% d.Th.). Durch Behandeln der Benzol-Lösung mit Tierkohle und zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man farblose Spiesse, die sich in Alkohol, Äther und Benzol gut lösen. Die Substanz stellt das erwartete (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol (XIII) vom Schmp. 112-114°C dar (Mischschmp. mit dem Hauptprodukt: 99-117°C). Die Reinausbeute des Carbinols beträgt 509 mg (6% d.Th.).

3.302 mg Substanz ergeben 8.193 mg CO₂ und 2.200 mg H₂O

1.200 mg Substanz ergeben 0.199 ccm N₂ (25°C, 720 Torr)

C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O (231.3)	Ber.	C	67.50	H	7.41	N	18.17
	Gef.	C	67.71	H	7.45	N	18.00

2. (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol (XIV):

Umsetzung von 1-Methylpyrazolylithium-(5) mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd

Zu 8.21 g 1-Methylpyrazol (100 mMol) in 150 ccm abs. Äther werden bei einer Badtemperatur von -30°C 64.6 ccm einer 1.55molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung im Verlauf einer Stunde gegeben. Es wird noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt.

Das in Äther suspendierte 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5) wird bei 0°C innerhalb von 1½ Stunden tropfenweise mit einer Lösung von 9.70 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (65 mMol) in 80 ccm abs. Benzol versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmischung 12 Stdn. sich selbst überlassen.

Der Niederschlag (a) wird scharf abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen, dann mit Eiswasser zersetzt. Das harzartig ausgeschiedene Produkt wird in Methylenchlorid aufgenommen. Den aus dieser Lösung erhaltenen braunen Rückstand kocht man mehrmals mit Petroläther aus, worauf er im Kühlschrank zu einem Kristallkuchen erstarrt. Dieser wird durch Abpressen und Waschen mit kaltem Benzol von Schmierstoffen befreit. Die gelbe, grobkristalline Substanz (6.90 g, 46% d.Th.) wird aus Benzol/Petroläther mehrmals umkristallisiert. Die analysenreine Substanz stellt ein gelbliches, glänzendes, feinkristallines Produkt dar und schmilzt bei 141-142°C. Es ist das gesuchte (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol, welches sich in Alkohol, Äther und Benzol gut, in Petroläther und Wasser dagegen nicht löst. Die Reinausbeute beträgt 4.32 g (29% d.Th.). Der Mischschmp. mit (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol vom Schmp. 112-114°C und dem als Hauptprodukt isolierten, entsprechenden Keton vom Schmp. 139-141°C aus Ansatz 5 gibt in beiden Fällen eine Depression von 17-43°C bzw. 20-30°C.

3.560 mg Substanz ergeben 8.820 mg CO₂ und 2.370 mg H₂O

2.667 mg Substanz ergeben 0.440 ccm N₂ (24°C, 724 Torr)

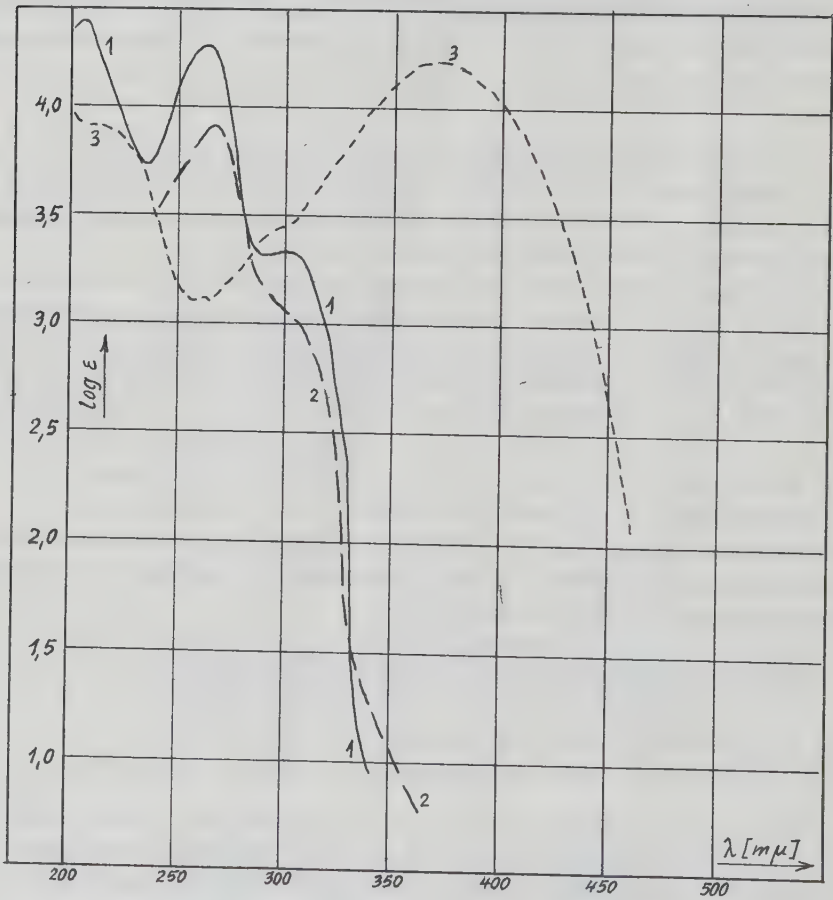
C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O (231.3)	Ber.	C	67.50	H	7.41	N	18.17
	Gef.	C	67.61	H	7.45	N	18.06

Das Filtrat des Niederschlags und dessen Waschflüssigkeit werden zusammen unter Schütteln mit Wasser versetzt. Aus der etwas eingeeengten, org. Phase kristallisiert im Kühlschrank ein gelbes, feinkristallines Produkt vom Schmp. 99-101°C aus (Rohausbeute: 1.95 g, 13% d.Th.), das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther in Form von fast farblosen, Spiessen gewonnen wird und bei 100-104°C schmilzt; Ausbeute 1.02 g (7% d.Th.). Die Substanz ist mit dem im vorangehenden Ansatz erhaltenen (4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol auf Grund des Mischschmp. identisch.

2.283 mg Substanz ergeben 0.382 ccm N₂ (24°C, 711 Torr)

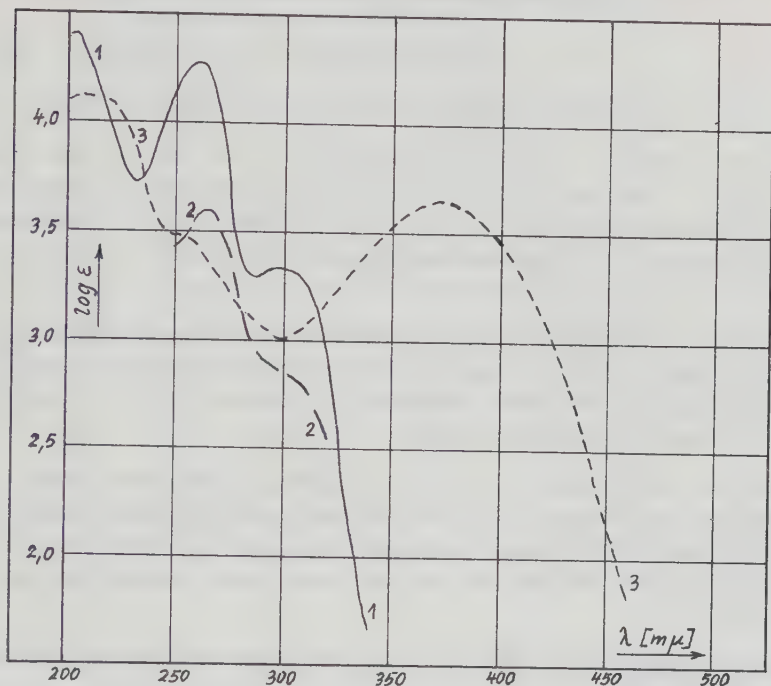
C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O (231.3)	Ber.	N	18.17	Gef.	N	17.99
--	------	---	-------	------	---	-------

(4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(5'))-carbinol (XIV)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	262.5	4.29
2	Eisessig	267.5	3.91
3	konz. H ₂ SO ₄	371.0	4.21

(4-Dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol ⁺)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ ($m\mu$)	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ ($m\mu$)	$\log \epsilon$
1	abs. Äthanol	300.0	3.34	260.0	4.28
2	Eisessig	265.0	3.59		
3	konz. H_2SO_4	372.5	2.91		

⁺) Nebenprodukt bei der Umsetzung von 4-Dimethylaminobenzaldehyd mit 1-Methylpyrazolyl-lithium-(5).

IV. Pyrazolanaloga des Triphenylcarbinols

1. Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol (IV):

Umsetzung von 1-Methylpyrazolyllithium-(4) mit Benzophenon

16.1 g 1-Methyl-4-brompyrazol (100 mMol) in 150 ccm abs. Äther werden mit 74.8 ccm einer 1.34molaren, ätherischen n-Butyllithiumlösung (100 mMol) bei einer Reaktionstemperatur von -10°C (Badtemperatur: -30°C) umgesetzt. Nach 1 Stunde wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, um nicht umgesetztes Butyllithium zu zerstören.

Zu dem in Äther aufgeschlämmten Niederschlag lässt man dann bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Stunde 14.56 g Benzophenon (80 mMol) in 100 ccm abs. Äther unter starkem Rühren zutropfen. (Man rechnet mit einer Ausbeute von 80% an 1-Methylpyrazolyllithium-(4)).

Das Reaktionsgemisch wird nun unter Eiskühlung mit Eiswasser versetzt. Nach Abtrennung der ätherischen Phase, Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat kristallisieren beim Stehen über Nacht im Kühlschrank farblose, grosse Kristalle aus, die abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen werden (Fraktion A).

Durch Einengen der ätherischen Lösung kann noch eine 2. Fraktion gewonnen werden (Fraktion B).

Die Gesamtausbeute des Rohproduktes beträgt 17.95 g (85% d.Th.). Schmp. A: $127-130^{\circ}\text{C}$; Schmp. B: $125-132^{\circ}\text{C}$.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren von A aus Methanol werden farblose, speckglänzende, würfelförmige Kristalle erhalten, die bei 136°C schmelzen (Ausbeute: 11.0 g).

Beim wiederholten Umkristallisieren der Fraktion B aus Methanol kann ein Kristallisat vom Schmp. 136°C isoliert werden (Mischschmp. mit Fraktion A: 136°C). Die Ausbeute beträgt hier 4.60 g.

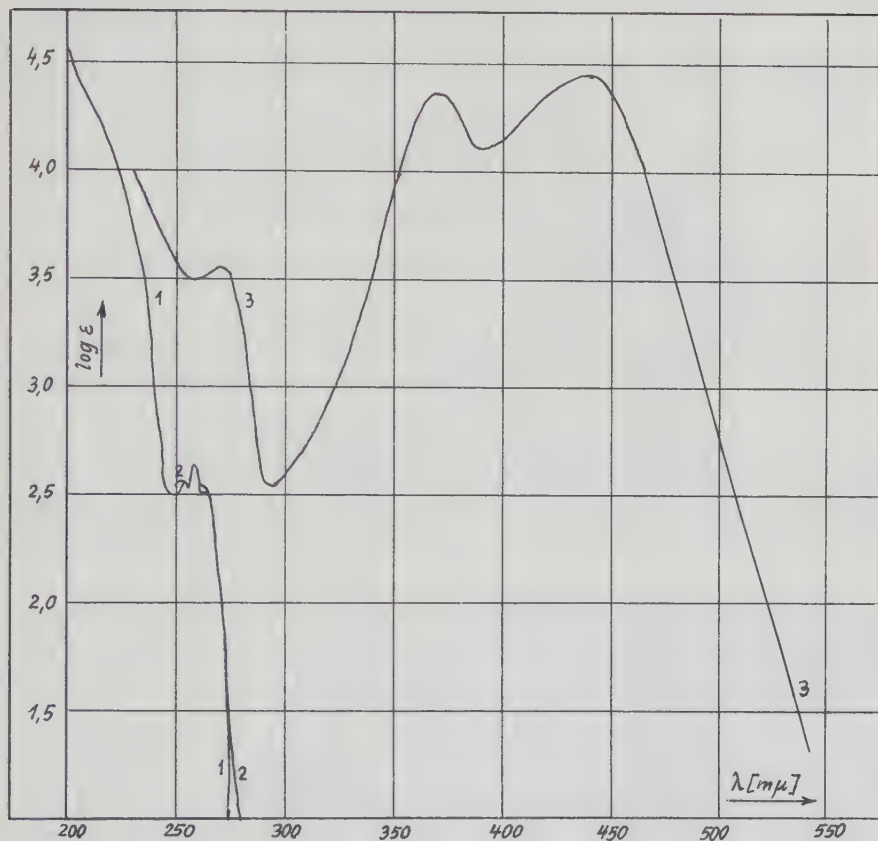
Gesamtausbeute an Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol vom Schmp. 136°C : 15.60 g (74% d.Th.).

3.3010 mg Substanz ergeben 0.327 ccm N_2 (25°C , 702 Torr)

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264.3) Ber. N 10.60 Gef. N 10.48.

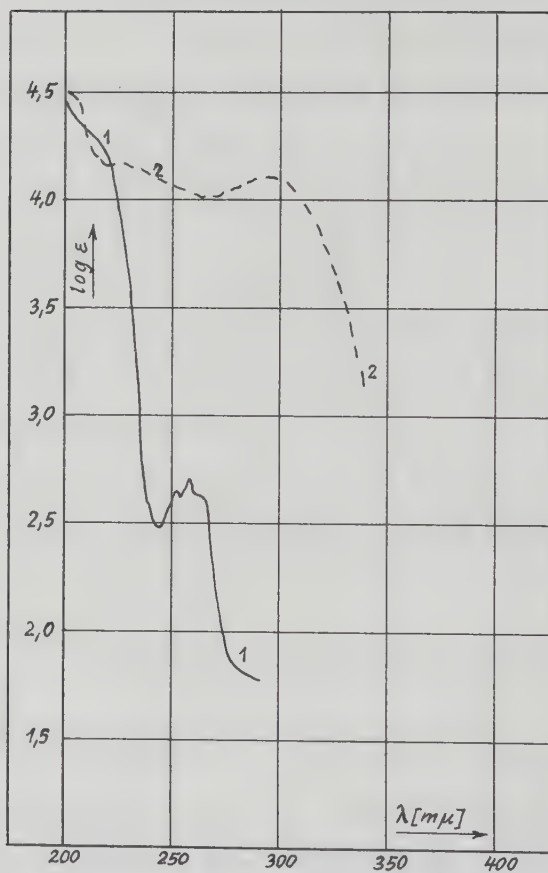
Aus der eingeeengten Mutterlauge der Fraktion B kristallisieren im Kühlschrank feine, seidenglänzende, verfilzte, farblose Nadeln, die bei $158-161^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Rohausbeute: 0.650 g (3% d.Th.). Nach weiteren Reinigungsoperationen

Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol (IV)



Nr.	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	265.0	2.51	259.0	2.64	254.0	2.56
2	Eisessig	259.0	2.63	252.5	2.57		
3	konz. H ₂ SO ₄	440.0	4.44	370.0	4.37	270.5	3.55

Diphenyl- (1-methylpyrazolyl- (5)) -carbinol (V)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	252.5	2.64
		257.5	2.71
2	konz. H ₂ SO ₄	226.0	4.17
		292.5	4.10

steigt der Schmelzpunkt auf 163°C . Die Substanz ist identisch mit dem von M. Schön (26) dargestellten isomeren Diphenyl-(1-methylpyrazolyl-(5))-carbinol vom Schmp. 164°C (Mischschmp. $163\text{--}164^{\circ}\text{C}$). Die Ausbeute des analytisch reinen Produktes beträgt 0.450 g (2% d.Th.).

Aus der Mutterlauge von B wird noch eine geringe Menge einer stickstofffreien, farblosen, amorphen Substanz vom Schmp. $250\text{--}252^{\circ}\text{C}$ isoliert, die nicht interessiert und deshalb nicht weiter untersucht wird.

2. Tris-(1-methylpyrazolyl-(4))-carbinol (IX):

Umsetzung von 1-Methylpyrazolylithium-(4) mit Diäthylcarbonat

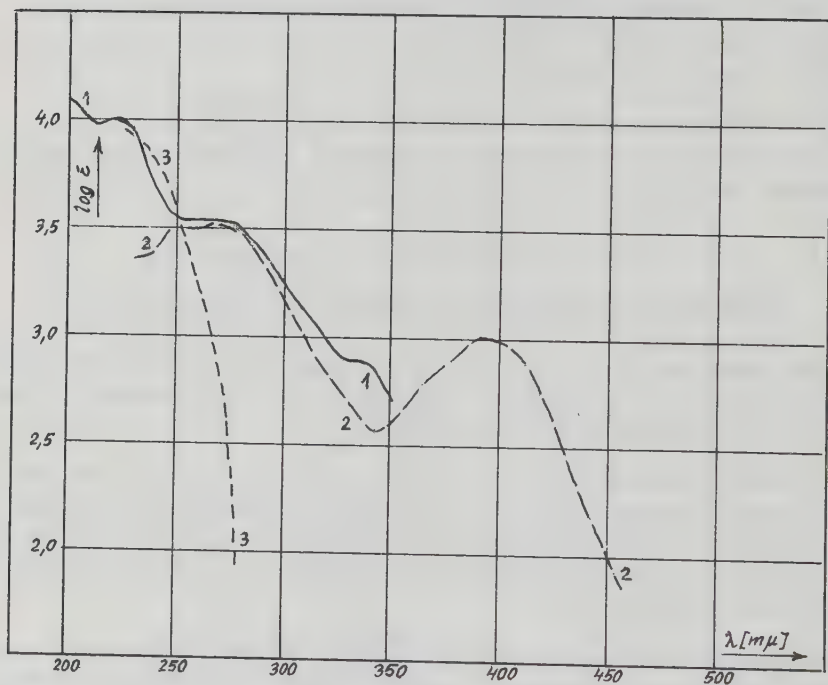
Eine Lösung von 12.08 g 1-Methyl-4-brompyrazol (75 mMol) in 120 ccm abs. Äther wird mit 58.5 ccm einer 1.28 molaren n-Butyllithiumlösung (75 mMol) bei -10°C innerhalb einer Stunde umgesetzt.

Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird eine Lösung von 2.95 g Diäthylcarbonat (25 mMol) in 30 ccm abs. Äther während $1\frac{1}{2}$ Stunden tropfenweise bei einer Badtemperatur von 0°C zugegeben. Der Niederschlag färbt sich während des Zutropfens dunkelgelb. Anschliessend wird noch $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Nach Stehen über Nacht wird die überstehende ätherische Lösung durch Abhebern vom Niederschlag getrennt. Letzterer wird auf diese Weise insgesamt dreimal mit abs. Äther ausgewaschen, dann möglichst rasch abgesaugt und mit eiskalter, verdünnter Essigsäure unter Eiskühlung zersetzt. Der Niederschlag löst sich vollständig. Die wässrige, gelbe Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht, dann mit Äther dreimal ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung kann jedoch nur eine ganz geringe Menge des gesuchten rohen Carbinols isoliert werden. Die wässrige Lösung wird deshalb 5mal mit 30 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung ergibt beim Destillieren als Rückstand ein gelbbraunes, zähes Produkt, das sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Äther löst.

Dieses Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, dann tropfenweise mit Petroläther versetzt, wobei die Substanz in gelblichen Flocken ausfällt. Das Lösungsmittel wird dekantiert, die Fällung mit Petroläther unter Reiben mit dem Glasstab digeriert, so dass die ursprünglich zähe Masse krümelig wird. Mehrmaliges Umfällen aus Benzol/Petroläther liefert schliesslich ein farbloses, amorphes Produkt, welches aus abs. Methanol in farblosen, durchscheinenden Blättchen kristallisiert (Schmp. 238°C).

Tris- (1-methylpyrazolyl- (4)) -carbinol (IX)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\log \epsilon$
1	abs. Äthanol	275.0	3.53	222.5	4.01
2	Eisessig	392.5	3.01	267.5	3.52
3	konz. H_2SO_4	247.5	3.52	---	---

Aus dem hydrolysierten Filtrat des Niederschlags (a) wird keine Substanz mehr isoliert.

Das Carbinol ist für ein wiederholtes Umkristallisieren und für eine Analyse zu wenig. Bei mehrfacher Wiederholung der Umsetzung wird kein besseres Ergebnis erzielt.

V. Bis-(dimethylaminophenyl)-pyrazolyl-carbinole

1. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol (XV):

Umsetzung von 1-Methylpyrazolyllithium-(4) mit Michlers Keton

8,05 g 1-Methyl-4-brompyrazol (50 mMol) in 75 ccm abs. Äther werden mit 47,5 ccm einer 1,05molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (50 mMol) bei -10°C innerhalb von 30 Min. zur Reaktion gebracht. Anschliessend wird noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Zu der Suspension von 1-Methylpyrazolyllithium-(4) in Äther lässt man bei einer Badtemperatur von -10°C eine Lösung von 10,7 g Michlers Keton in Benzol (40 mMol) innerhalb 1 Stunde zutropfen. Es wird kein Rückfluss beobachtet. Die Fällung färbt sich ockergelb.

Nach achttündigem Erwärmen der Reaktionsmischung im Wasserbad von 50°C und Stehen über Nacht wird die überstehende Lösung vom gut abgesetzten Niederschlag unter Stickstoff und vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff abgehebert. Diese Operation wird zweimal unter Zugabe von abs. Äther wiederholt.

Der in Äther aufgeschlämmte Niederschlag, der das Lithiumsalz des Carbinols darstellt, wird nun unter Eiskühlung mit Eiswasser vorsichtig hydrolysiert. Die ätherische Phase wird abgetrennt, und die wässrig-alkalische Lösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand zweimal aus Benzol/Petroläther (Verhältnis 2 : 1) umkristallisiert. Es werden schwach gelbliche, fast farblose, feine Nadeln isoliert, die an der Luft sehr leicht grün, bei längerem Liegen intensiv schwarzgrün werden. Das Carbinol schmilzt bei $134-135^{\circ}\text{C}$ zu einer grünen Flüssigkeit.

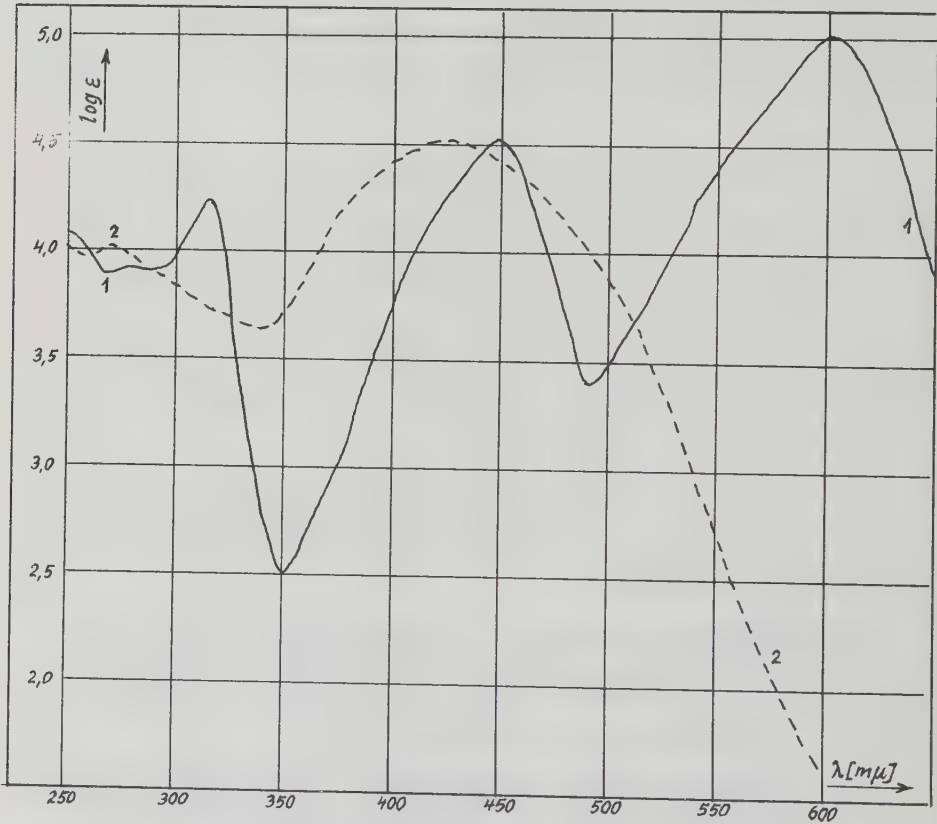
Rohausbeute: 10,60 g (76% d.Th.), Reinausbeute: 9,50 g (68% d.Th.).

Die in der üblichen Weise erfolgende Aufarbeitung des Filtrats vom Niederschlag (a) führt nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute.

2,953 mg Substanz ergeben 0,436 ccm N_2 (28°C , 720 Torr)

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ (350,4) Ber. N 15,99 Gef. N 15,86.

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(1'-methylpyrazolyl-(4'))-carbinol (XV)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	Eisessig	602.0	5.00	449.0	4.51	316.0	4.23
		279.5	3.92	250.5	4.07		
2	konz. H ₂ SO ₄	425.5	4.51	272.0	4.01	249.0	4.02

Das Carbinol ist in Alkohol mit schwach grüner Farbe löslich, die aber schon nach wenigen Minuten, besonders beim Erwärmen, ziemlich intensiv wird. Es wird ferner von Aceton mit blaugrüner, von Äther mit schwach gelber und von konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe gelöst. Die an der Luft sich grün färbenden Nadeln werden in Ammoniakatmosphäre sofort wieder farblos.

In einem vorangegangenen Ansatz war versucht worden, das Carbinol nicht durch Isolierung des Lithiumsalzes, sondern durch direkte Hydrolyse mit Eiswasser und Abtrennung der Benzol-Phase zu erhalten. Die angewandten Reinigungsoperationen wie Umkristallisieren, Umfällen, chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd, führten aber nicht zum gewünschten Erfolg.

2. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(pyrazoly-(4'))-carbinol (XVII)

A. Umsetzung von Pyrazolyldilithium-(N.3) mit Michliers Keton

Eine Lösung von 7,35 g 4-Brompyrazol (50 mMol) in abs. Äther wird bei einer Badtemperatur von -20°C innerhalb von 15 Min. tropfenweise mit 75,0 ccm einer 1,24-molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung versetzt. Dabei tritt kein Niederschlag, nur eine sehr geringe Trübung auf.

Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur lässt man zur schwach gelben Reaktionslösung bei 0°C innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 10,3 g Michliers Keton (38,5 mMol) in 250 ccm abs. Benzol unter heftigem Rühren zutropfen. Es tritt dabei eine nur sehr geringe Wärmetönung auf. Anschliessend wird die schwach gelbgrüne Lösung (kein Niederschlag!) noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Nach zwölfstündigem Stehen wird die Lösung unter Eiskühlung mit 100 ccm Eiswasser versetzt und kräftig geschüttelt. Die orangerote, org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert und dann verworfen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels befreit man den zähen, dunkelbraunroten Rückstand i.V. unter gelindem Erwärmen im Wasserbad von Lösungsmittelresten.

Das Umfällen des Reaktionsproduktes aus Säure/Base eignet sich hier nicht gut als Reinigungsmethode.

Das gesamte Reaktionsprodukt wird deshalb in Petroläther gelöst und mit Tierkohle behandelt. Im Kühlschrank kristallisieren 1,82 g farblose, feine Nadeln vom Schmp. $95-96^{\circ}\text{C}$ aus. Es handelt sich um nicht umgesetztes 4-Brompyrazol (25% d.Th.).

Nach dem Einengen der Mutterlauge auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens erstarrt die Lösung im Kühlschrank zu einem Kristallkuchen. Dieser wird abgepresst und tropfenweise mit eiskaltem Petroläther gewaschen, um die braunen Schmierer zu entfernen. Die Ausbeute an schmutziggelbem, feinkristallinem, bei 37-40°C schmelzenden Rohprodukt beträgt 9.14 g.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther werden 5.61 g farblose, durchscheinende, in Drusen strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 48-50°C erhalten, die in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther gut löslich sind; die Lösung in Eisessig ist blau.

3.526 mg Substanz ergeben 10.502 mg CO₂ und 2.97 mg H₂O

2.777 mg Substanz ergeben 0.235 ccm N₂ (24°C, 720 Torr)

C ₂₁ H ₃₀ N ₂ (310.5)	Ber.	C	81.23	H	9.74	N	9.03
bzw.							
C ₂₁ H ₂₈ N ₂ (308.5)	Ber.	C	81.77	H	9.15	N	9.08
	Gef.	C	81.28	H	9.42	N	9.21

Auf Grund der Analyse ist das isolierte Reaktionsprodukt nicht das gewünschte Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(pyrazolyl-(4'))-carbinol, sondern entweder 1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-pentan oder 1.1-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-n-penten, wahrscheinlich das letztere.

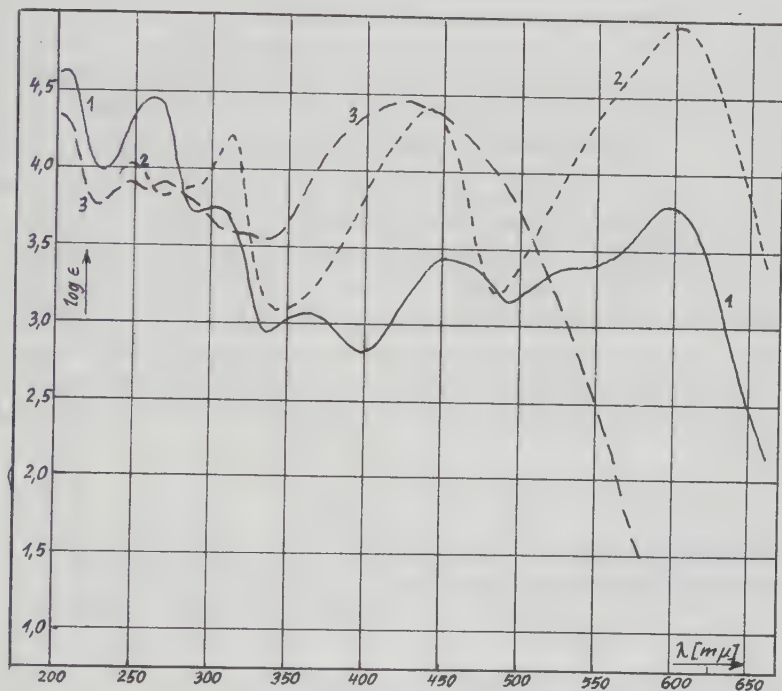
B. Umsetzung von 1-Tritylpyrazolylithium-(4) mit Michlers Keton

Man lässt zu 9.73 g 1-Trityl-4-brompyrazol (25 mMol) in 150 ccm abs. Benzol bei 0°C (Badtemperatur: -10°C) im Verlaufe von 30 Min. 18.63 ccm einer 1.34molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (25 mMol) zutropfen. Es entsteht ein schwach gelber Niederschlag, der noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt wird.

Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 5.37 g Michlers Keton (20 mMol) in 150 ccm abs. Benzol bei Zimmertemperatur innerhalb von 40 Min. zugegetropft. Anschliessend wird die nun gelbe Reaktionsmischung noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Nach zwölfstündigem Stehen wird die über dem Niederschlag (a) stehende Lösung (b) dekantiert, der Niederschlag zweimal mit abs. Benzol und einmal mit abs. Äther gewaschen, dann mit 40 ccm Eiswasser und 100 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach kräftigem Schütteln extrahiert man die wässrige Phase zweimal mit 50 ccm Methylenchlorid. Die vereinigten Methylenchloridlösungen werden neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, dann eingeeengt.

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(pyrazolyl-(4'))-carbinol (XVII)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ϵ	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ϵ	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ϵ
1	abs. Äthanol	597.5	3.79	450.0	3.43	362.5	3.05
		302.5	3.72	263.0	4.46		
2	Eisessig	605.0	4.96	441.0	4.42	314.0	4.22
		250.0	4.03				
3	konz. H ₂ SO ₄	425.0	4.44	270.0	3.91	245.0	3.91

Aus dieser konz. Lösung erhält man beim Abkühlen 2.45 g 1-Tritylpyrazol.

Weitere 4 Fraktionen aus Benzol/Petroläther ergeben insgesamt 3.62 g 1-Tritylpyrazol.

Das Filtrat (b) des Niederschlags (a) wird mit dessen Waschflüssigkeit vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der Lösung erhält man durch mehrfaches Einengen 4.51 g Michlers Keton. Die Mutterlauge wird 3mal mit 25 ccm halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der Benzol-Phase isoliert man 0.880 g 1-Tritylpyrazol vom Schmp. 200-201°C. Die salzsauren Extrakte werden nach der Behandlung mit Tierkohle i.V. weitgehend eingengt.

Der beim Versetzen der salzsauren Lösung mit konz. Ammoniak ausfallende, schwach blaugrün gefärbte Niederschlag wird in 50 ccm 30proz. Essigsäure gelöst. Die intensiv blaugrüne Lösung lässt man 15 Stunden unter Rückfluss kochen, wobei sich die Farbe nicht ändert. Aus der filtrierten, im Vakuum eingengten, essigsäuren Lösung wird durch Neutralisation mit konz. Ammoniak ein schwach blaugrüner Niederschlag isoliert, der nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd in wenig abs. Äther aufgenommen wird. Im Kühlschrank kristallisieren nach einigen Tagen in sehr geringer Menge schwach gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 221-223°C.

Zusammenstellung der isolierten Produkte:

- 1.) 6.95 g 1-Tritylpyrazol vom Schmp. 200-201°C (90% d.Th.),
- 2.) 4.51 g Michlers Keton (84% d.Th.),
- 3.) eine sehr geringe Menge des gesuchten Bis-(4-dimethylaminophenyl)-(pyrazolyl-(4'))-carbinols.

1.430 mg (i.HV. bei 60°C getr.) Substanz ergeben 0.223 ccm N₂ (24°C, 720 Torr)
C20H24N4O (336.4) Ber. N 16.66 Gef. N 16.98

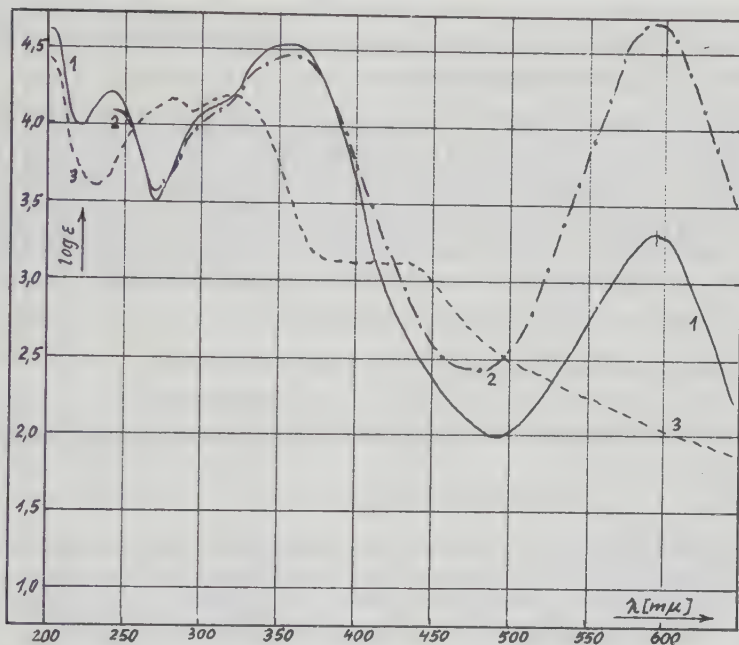
VI. Bis-(methylamino)-triphenyl-carbinol und Versuche zur Synthese seiner Pyrazolanaloga

1. Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol (XXV)

A. Umsetzung von BMAB mit Phenyllithium im Verhältnis 1 : 2

360.5 mg BMAB (1.5 mMol) in 60 ccm abs. Benzol und 100 ccm abs. Äther werden bei Zimmertemperatur innerhalb von 15 Min. mit 2.4 ccm einer 1.26-molaren ätherischen Phenyllithiumlösung (3 mMol) unter kräftigem Rühren umgesetzt. Es entsteht sofort ein intensiv karminroter Niederschlag. Nach halbstün-

Bis-(4-methylamino)-triphenyl-carbinol (XXV)



Nr	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε	$\lambda_{\max}$ (mμ)	log ε
1	abs. Äthanol	595.0	3.33	357.5	4.54	241.0	4.21
		203.0	4.62				
2	Eisessig	594.0	4.70	360.0	4.46		
3	konz. H ₂ SO ₄	430.0	3.11	318.0	4.19	283.0	4.18

digem Rühren bei einer Badtemperatur von 35-40°C wird mit einem Trichloräthylen/Trockeneis-Bad auf -70°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man zerkleinertes Trockeneis in den Reaktionskolben, um nicht umgesetztes Phenyllithium als Benzoesäure erfassen zu können. Sofort tritt eine Farbänderung der Reaktionsmischung über alle Mischfarben nach grün ein. Man rührt noch 1½ Stunden ohne Bad bis zum völligen Auftauen.

Die Reaktionslösung wird mit Eiswasser geschüttelt und die wässrige Phase (a) 2mal mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten und weitgehend eingeeengten Benzol-Lösungen kristallisiert im Kühlschrank nach Zugabe von Petroläther das gesuchte Carbinol in schwach gelbgrünen Nadeln, die sich beim Absaugen an der Luft sofort blaugrün verfärben und nach mehrstündigem Trocknen i. HV bei 94-97°C schmelzen (Lit. 95°C unscharf! (39)); Ausbeute: 150 mg (31% d.Th.).

Die wässrig-alkalische Lösung enthält keine Benzoesäure.

B. Umsetzung von BMAB mit Phenyllithium im Verhältnis 1 : 3

Es wird wie bei Umsetzung A verfahren.

360,5 mg BMAB (1,5 mMol) in 60 ccm abs. Benzol und 100 ccm abs. Äther reagieren bei Zimmertemperatur innerhalb von 20 Min. mit 3,6 ccm einer 1,26molaren ätherischen Phenyllithiumlösung (4,5 mMol). Man erhält 320 mg des gesuchten Carbinols (67% d.Th.). Benzoesäure wird hier ebenfalls nicht gefunden.

2. Umsetzungen von BMAB:

a) mit 1-Methylpyrazolyllithium-(4)

Es werden 1,21 g 1-Methyl-4-brompyrazol (7,5 mMol) in 100 ccm abs. Äther im Reaktionskolben vorgelegt. Bei -10°C lässt man innerhalb von 10 Min. 6,26 ccm einer 1,20molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung zutropfen. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch während 30 Min. bei etwa 20°C mit einer Lösung von 481 mg BMAB (2 mMol) in 100 ccm abs. Benzol unter kräftigem Rühren tropfenweise umgesetzt. Der ursprünglich farblose Niederschlag färbt sich dabei intensiv karminrot. Anschliessend wird noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

b) mit 1-Methylpyrazolyllithium-(5)

Eine Lösung von 757 mg 1-Methylpyrazol (9,231 mMol) in 100 ccm abs. Äther wird bei -10°C (Badtemperatur: -30°C) tropfenweise im Laufe von 10 Min. mit 7,7 ccm einer 1,20molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung umgesetzt.

Nach 1½ stündigem Rühren bei Zimmertemperatur lässt man bei dieser Temperatur während 45 Min. eine Lösung von 481 mg BMAB (2 mMol) in 100 ccm abs. Benzol zutropfen.

c) mit Pyrazolyldilithium-(N.3)

Man versetzt eine Lösung von 2.292 g 4-Brompyrazol (15.6 mMol) in 100 ccm abs. Äther bei 0°C innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit 23.2 ccm einer 1.34-molaren ätherischen n-Butyllithiumlösung (31.2 mMol). Die schwach gelbe Reaktionslösung mit einer nur leichten Trübung wird 2 Stunden bei etwa 20°C gerührt, anschliessend bei der gleichen Temperatur im Verlauf von 35 Min. mit 961 mg BMAB (4 mMol) in 100 ccm abs. Benzol zur Reaktion gebracht, wobei sich der Niederschlag spontan karminrot färbt.

Die Aufarbeitung der 3 vorstehenden Ansätze erfolgt in der üblichen Weise durch Hydrolyse.

Wiederholte Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln, und mehrfache Reinigungsoperationen mit Tierkohle führen bei den 3 Versuchen infolge der ausserordentlich grossen Luftempfindlichkeit und Hygroskopizität der gesuchten Carbinole nicht zu einem kristallisierten Produkt.

Durch mehrmaliges Umfällen aus Säure/Lauge wird jeweils eine amorphe, an der Luft sich blaugrün verfärbende Substanz erhalten, die in Eisessig ein intensiv blaugrünes Farbsalz bildet.

C. Literaturverzeichnis

- 1) Fischer H. u. Zerweck W. Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 1942 (1922)
- 2) Fischer H. u. Smeykal K. Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 544 (1924)
- 3) Fischer H. u. Zerweck W. Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 519 (1923)
- 4) Fischer H. u. Schubert M. Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1202 (1923)
- 5) Fischer H. u. Ammann H. Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 2319 (1923)
- 6) Fischer H. u. Gangl K. Hoppe-Seylers Z.physiol.Chem. 267, 201 (1941)
- 7) Corwin A.H. u. Brunings K.J. J.Amer.chem.Soc. 64, 2106 (1942)
- 8) Castro A.J., Corronin A.H., Deck I.F. u. Wie P.E. J.org.Chemistry 24, 1437 (1959)
- 9) Wrede F. u. Rothaas A. Hoppe-Seylers Z.physiol.Chem. 226, 95 (1934)
- 10) Treibs A. u. Hintermeier K. Liebigs Ann.Chem. 605, 35 (1957)
- 11) Treibs A., Hermann E., Meissner E. u. Kuhn A. Liebigs Ann.Chem. 602, 153 (1957)
- 12) Ehrlich P. Med.Woche 1901, 151
- 13) Neubauer O. u. Pappenheim H. S.-Ber.d.Ges.f.Morphologie und Physiologie 1903
- 14) Treibs A. u. Hermann E. Hoppe-Seylers Z.physiol.Chem. 299, 168 (1955)
- 15) Fischer H. u. Hermann M. Hoppe-Seylers Z.physiol.Chem. 122, 7 (1923)
- 16) Fischer H. u. Nenitzescu C. Hoppe-Seylers Z.physiol.Chem. 145, 303 (1925)
- 17) Brunings K.J. u. Corwin A.H. J.Amer.chem.Soc. 64, 593 (1942)
- 18) Wibaut J.P., De Jonge A.P., Van der Voort H.G.P. u. Otto P.Ph.H.L. Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 70, 1054 (1951)
- 19) Wibaut J.P. u. Otto P.Ph.H.L. Recueil Trav.Chim. Pays-Bas 77, 1048 (1958)
- 20) Beyermann H.C. und Bontekoe J.S. Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 74, 1395 (1955)
- 21) Wibaut J.P., Wallingford H.P., Rang H.J. u. Kettenes D.K. Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 74, 1049 (1955)
- 22) Tschitschibabin A.E. Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 1373 (1904)
- 23) Tschitschibabin A.E. u. Benewolenskaja S. Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 547 (1928)
- 24) Wibaut J.P. u. Heeringa L.G. Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 74, 1003 (1955)

- 25) Hüttel R. u. Schön M. Liebigs Ann.Chem. 625, 55 (1959)
- 26) Schön M. Dissertation, Universität München 1959
- 27) Schwarz W. Diplomarbeit, Universität München 1959
- 28) Giesemann H. u. Hälschke G. Chem.Ber. 92, 92 (1959)
- 29) Wunsch F. Diplomarbeit, Universität München 1958
- 30) Jochum P. Dissertation, Universität München 1952
- 31) Lewis G.N. u. Calvin M. Chem.Reviews 25, 273 (1939)
- 32) Lewis G.N. u. Bigeleisen J. J.Amer.chem.Soc. 65, 2102 (1943)
- 33) Dewar M.J.S. Electronic Theory in Org.Chemistry 306 (1949)
- 34) Miller J.E. Dissertation, Universität München 1957
- 35) Freund M. u. Mayer F. Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 1118 (1906)
- 36) Fecht H. Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3902 (1907)
- 37) Hüttel R., Wagner H. u. Jochum P. Liebigs Ann.Chem. 593, 179 (1953)
- 38) Chaisas V.V., Kane B.J. u. Nord F.F. J.org.Chemistry 23, 560 (1958)
- 39) Braun J.v. u. Röver E. Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 643 (1904)
- 40) Büchele F. Diplomarbeit, Universität München 1954
- 41) Wagner H. Dissertation, Universität München 1954
- 42) Finar I.L. u. Lord G.H. J.chem.Soc. 1957, 3314
- 43) Reuben G.J., Lilly E. u. Gilman H. Org.Reactions VI, 352
- 44) Gilman H. u. Morton J.W. Org.Reactions VIII, 285-286
- 45) Jones R.G. J.Amer.chem.Soc. 71, 3994 (1949)
- 46) Pinnow J. Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 3166 (1894)
- 47) Braun J.v. Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 2672 (1904)
- 48) Braun J.v. Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 2148 (1908)
- 49) Gilman H., Zöllner E.A. u. Selby W.M. J.Amer.chem.Soc. 54, 1957 (1933)
- 50) Adams R. Org.Reactions VIII, 284 (1954)
- 51) Lux H. Anorganisch-chemische Experimentierkunst, 1.Auflage, Leipzig 1954, S. 61.

Lebenslauf

Am 30.10.1931 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Hans Schwarz und seiner Ehefrau Berta Schwarz geb. Schneider in Bayreuth geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Kulmbach trat ich im September 1942 in die Oberrealschule Kulmbach ein, wo ich mich 1950 der Reifeprüfung unterzog. Aus finanziellen Gründen begann ich erst im Sommersemester 1951 das Chemiestudium an der Universität München, legte am 30.9.1954 die Vordiplomprüfung und am 20.7.1956 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Die Diplomarbeit "Studien in der Pyrazolreihe" wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Hüttel durchgeführt. Vorliegende Arbeit wurde im Februar 1959 begonnen und im Mai 1960 abgeschlossen. Seit 27.9.1956 bin ich verheiratet.

